



23387

①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 48 182 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 8/02**  
H 01 M 8/22

⑳ Aktenzeichen: 100 48 182.5  
㉔ Anmeldetag: 28. 9. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 100 48 182 A 1

③⑩ Unionspriorität:  
426294 25. 10. 1999 US

⑦① Anmelder:  
General Motors Corp. (n.d.Ges.d. Staates  
Delaware), Detroit, Mich., US

⑦④ Vertreter:  
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

⑦② Erfinder:  
Wood, David L., Rochester, N.Y., US; Grot, Steven  
A., Bear, Del., US; Fly, Gerald, Genesco, N.Y., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verbundanordnung zur Gasverteilung bei Brennstoffzellen

⑤⑦ Es ist eine mehrlagige Gasverteilungsanordnung zur Verwendung mit einem Membranelektrodenaufbau einer PEM-Brennstoffzelle vorgesehen. Die Lagen der mehrlagigen Diffusionsanordnung besitzen ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften. Zusammen erleichtern die Lagen einen Transport von Reaktandengas zu der Elektrode, während die Wasserführung verbessert ist.

DE 100 48 182 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

- 5 Diese Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und insbesondere ein System bestehend aus mehreren Zellen, die ein  $H_2$ -reiches Gas verbrauchen, um Energie für einen Fahrzeugantrieb zu erzeugen.

## Hintergrund der Erfindung

- 10 Brennstoffzellen sind bei vielen Anwendungen als eine Energiequelle verwendet und zur Verwendung bei elektrischen Fahrzeugtriebwerken als Ersatz für Verbrennungsmotoren vorgeschlagen worden. Bei Brennstoffzellen vom Typ mit Protonenaustauschmembran (PEM) wird Wasserstoff an die Anode der Brennstoffzelle und Sauerstoff als das Oxidationsmittel an die Kathode geliefert. PEM-Brennstoffzellen umfassen einen Membranelektrodenaufbau (MEA), der einen dünnen, protonendurchlässigen, nicht elektrisch leitfähigen Festpolymerelektrolyten umfaßt, der auf einer seiner  
15 Seiten die Anode und auf der gegenüberliegenden Seite die Kathode aufweist. Der MEA ist zwischen ein Paar elektrisch leitfähiger Elemente geschichtet, die (1) als Stromkollektoren für die Anode und Kathode dienen und (2) geeignete Kanäle und/oder Öffnungen darin zur Verteilung der gasförmigen Reaktanden der Brennstoffzelle über die Oberflächen der jeweiligen Anoden- und Kathodenkatalysatoren aufweisen. Es ist eine Vielzahl einzelner Zellen gemeinsam zusammengebündelt, um einen PEM-Brennstoffzellenstapel zu bilden. Der Begriff "Brennstoffzelle" wird typischerweise zur  
20 Bezeichnung entweder einer einzelnen Zelle oder einer Vielzahl von Zellen (Stapel) abhängig von dem jeweiligen Zusammenhang verwendet. Eine Gruppe von Zellen in dem Stapel wird als ein Cluster bezeichnet. Typische Anordnungen von mehreren Zellen in einem Stapel sind in dem U.S. Patent Nr. 5,763,113 beschrieben, das der General Motors Corporation übertragen ist.

- Bei PEM-Brennstoffzellen ist Wasserstoff ( $H_2$ ) der Anodenreaktant (d. h. Brennstoff) und Sauerstoff ist der Kathodenreaktant (d. h. Oxidationsmittel). Der Sauerstoff kann entweder in reiner Form ( $O_2$ ) vorliegen oder Luft (eine Mischung aus  $O_2$  und  $N_2$ ) sein. Die Festpolymerelektrolyten bestehen typischerweise aus Ionenaustauschharzen, wie beispielsweise perfluorierter Sulfonsäure. Die Anode/Kathode umfaßt typischerweise fein unterteilte katalytische Partikel, die oftmals auf Kohlenstoffpartikeln in Mischung mit einem protonenleitfähigen Harz getragen sind. Die katalytischen Partikel sind typischerweise sehr teure Metallpartikel. Diese Membranelektrodenaufbauten, die die mit Katalysator versehenen Elektroden umfassen, sind relativ teuer herzustellen und erfordern gewisse gesteuerte Zustände, um eine Schädigung/Verschlechterung derselben zu vermeiden.

- Bei Kraftfahrzeuganwendungen ist es erwünscht, einen Flüssigbrennstoff, wie beispielsweise einen Alkohol (beispielsweise Methanol oder Ethanol) oder Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Benzin) als Wasserstoffquelle für die Brennstoffzelle zu verwenden. Derartige Flüssigbrennstoffe für das Fahrzeug sind leicht an Bord zu speichern und es besteht eine breite Infrastruktur zur Lieferung von Flüssigbrennstoffen. Jedoch müssen derartige Brennstoffe aufgespalten werden, um den Wasserstoffgehalt derselben zur Versorgung der Brennstoffzelle mit Brennstoff freizugeben. Die Aufspaltungsreaktion wird heterogen in einer chemischen Brennstoffbehandlungseinrichtung erreicht, die als Reformier bekannt ist, der über eine gesamte Katalysatormasse thermische Energie liefert und ein reformiertes Gas erzielt, das hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxid umfaßt. Beispielsweise reagieren in dem Dampf-Methanol-Reformierungsprozeß Methanol und Wasser (als Dampf) idealerweise zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Die Reformierungsreaktion ist eine endotherme Reaktion, die externe Hitze erfordert, damit die Reaktion stattfinden kann.

- Brennstoffzellensysteme, die einen Kohlenwasserstoffbrennstoff verarbeiten, um ein wasserstoffreiches Reformat zum Verbrauch durch PEM-Brennstoffzellen zu erzeugen, sind bekannt und in den ebenfalls anhängigen U.S. Patentanmeldungen Seriennummern 08/975,422 und 08/980,087, die im November 1997 eingereicht wurden, und U.S. Seriennummer 09/187,125, die im November 1998 eingereicht wurde, beschrieben, die jeweils auf die General Motors Corporation übertragen sind und auf die auch die vorliegende Erfindung übertragen ist. Eine typische PEM-Brennstoffzelle und ihr Membranelektrodenaufbau (MEA) sind in den U.S. Patenten Nr. 5,272,017 und 5,316,871 beschrieben, die am 21. Dezember 1993 bzw. 31. Mai 1994 eingereicht wurden und auf die General Motors Corporation übertragen sind.

- Ein effizienter Betrieb einer Brennstoffzelle hängt von der Fähigkeit ab, Reaktandengase an katalytischen Stellen der Elektrode wirksam zu verteilen, an denen eine Reaktion stattfindet. Zusätzlich ist eine wirksame Entfernung von Reaktionsprodukten erforderlich, um so den Fluß von frischen Reaktanden zu den katalytischen Stellen nicht zu hemmen. Daher ist es erwünscht, die Mobilität von Reaktanden und Produktarten zu und von dem MEA, an dem die Reaktion stattfindet, zu verbessern.

## Zusammenfassung der Erfindung

- 55 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Diffusionsanordnung, die einen Massentransport zu und von einer Elektrode in einem Membranelektrodenaufbau (MEA) einer Brennstoffzelle steigert. Die Diffusionsanordnung wirkt mit einer Elektrode an einer Hauptfläche der Elektrode gegenüberliegend dem Membranelektrolyten der Zelle zusammen und steht mit dieser in Wechselwirkung. Die Diffusionsanordnung ist ein Verbunddiffusionsmedium, das die Lieferung von Reaktandengas zu der Elektrode erleichtert. Die Diffusionsanordnung erleichtert auch die Bewegung von Wasser. Die Diffusionsanordnung umfaßt eine charakteristische Hauptlage, die zwei oder mehr Abschnitte aufweist, von denen jeder Eigenschaften aufweist, die unten definiert sind und Hydrophobie und Oberflächenenergie umfassen. Die Hauptlage ist allein dazu verwendbar, als eine Diffusionsanordnung zu wirken. Sie wird jedoch bevorzugt mit einer Absorptionslage und einer Desorptionslage auf jeweiligen Seiten der Hauptlage kombiniert, um eine bevorzugte Diffusionsanordnung zu bilden.

Die Diffusionsanordnung umfaßt vorzugsweise eine Absorptionslage, die ein erstes elektrisch leitfähiges Material aufweist. Die Absorptionslage weist eine Oberfläche auf, die zu der Hauptfläche der Elektrodenanordnung weist oder mit

dieser in Eingriff steht, wobei die Absorptionslage Wasser von der Elektrodenanordnung aufnimmt. Wasser ist ein Produkt der Reaktion in der Zelle zwischen Wasserstoff und Luft an der Kathode.

Die Diffusionsanordnung umfaßt auch die Hauptlage, die ein zweites elektrisch leitfähiges Material aufweist. Die Hauptlage weist eine Oberfläche auf, die zu einer Hauptfläche der Absorptionslage gegenüberliegend der Elektrodenanordnung weist oder mit dieser in Eingriff steht. Die Hauptlage weist zumindest zwei Abschnitte auf, wobei der erste Abschnitt weniger hydrophob als der zweite Abschnitt ist. Der erste Abschnitt liegt der Absorptionslage am nächsten.

Die Diffusionsanordnung umfaßt ferner bevorzugt eine Desorptionslage, die ein drittes elektrisch leitfähiges Material aufweist. Die Desorptionslage weist eine Oberfläche, die zu dem zweiten Abschnitt der Hauptlage weist oder mit diesem in Eingriff steht, und eine gegenüberliegende Oberfläche auf, die von der Elektrodenanordnung weg weist. An dieser gegenüberliegenden Oberfläche der Desorptionslage wird Wasser freigegeben.

Vorzugsweise umfaßt die Hauptlage zumindest einen Zwischenabschnitt zwischen den ersten und zweiten Abschnitten, wobei die Hydrophobie jedes der Zwischenabschnitte größer als bei dem ersten Abschnitt und kleiner als bei dem zweiten Abschnitt ist. Bevorzugt ist der hydrophobe Charakter jedes Zwischenabschnittes so gewählt, daß die Hydrophobie in einer Richtung weg von dem Membranelektrodenaufbau ansteigt. Bevorzugt ist zwischen den ersten und zweiten Abschnitten eine Vielzahl von Zwischenlagen mit abnehmender Oberflächenenergie und ansteigender Hydrophobie in der Richtung von dem ersten Abschnitt zu dem zweiten Abschnitt angeordnet. Vorzugsweise ist die Diffusionsanordnung ferner dadurch gekennzeichnet, daß in einer Richtung von der Elektrode in Richtung der gegenüberliegenden Oberfläche der Desorptionslage die Hydrophobie ansteigt und die Oberflächenenergie abnimmt.

Bei einem anderen Aspekt der Erfindung sind spezifische Materialien für die Absorptionslage, die Hauptlage und die Desorptionslage so gewählt, um die Eigenschaften von Oberflächenenergie, Hydrophobie und entsprechender Hydrophilie zu schaffen und die Bewegung von Reaktandengasen in einer Richtung zu dem Membranelektrodenaufbau zu optimieren und Produktgase und Wasser in einer Richtung weg von dem Membranelektrodenaufbau zu bewegen. Demgemäß umfaßt die Absorptionslage bevorzugt das erste elektrisch leitfähige Material, das in einem fluorinierten Polymerbinder (PVDF) dispergiert ist. Der erste Abschnitt der Hauptlage besteht bevorzugt im wesentlichen aus dem zweiten elektrisch leitfähigen Material. Der zweite Abschnitt der Hauptlage umfaßt das zweite elektrisch leitfähige Material vermischt mit Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Gewichtsmenge des PTFE ist kleiner als die Menge des elektrisch leitfähigen Materials in dem zweiten Abschnitt. Die Desorptionslage umfaßt vorzugsweise das dritte elektrisch leitfähige Material vermischt mit PTFE, und die Menge an PTFE relativ zu dem dritten elektrisch leitfähigen Material ist größer als die Menge an PTFE relativ zu dem zweiten elektrisch leitfähigen Material in dem zweiten Abschnitt der Hauptlage. Bei einem Aspekt unterscheiden sich die drei elektrisch leitfähigen Materialien voneinander.

Bei einem anderen Aspekt werden die Eigenschaften der Lagen durch Bezugnahme auf bestimmte bezifferte Oberflächen der Lagen besser verständlich. Die Elektrodenanordnung weist eine erste Oberfläche auf, die zu dem Elektrolyten weist oder mit diesem in Eingriff steht, um einen Teil des MEA zu bilden. Die zweite Oberfläche der Elektrodenanordnung weist zu der dritten Oberfläche der Absorptionslage oder steht mit dieser in Eingriff. Die vierte Oberfläche der Absorptionslage weist zu der fünften Oberfläche der Hauptlage oder steht mit dieser in Eingriff, und die sechste Oberfläche der Hauptlage weist zu der siebten Oberfläche der Desorptionslage oder steht mit dieser in Eingriff. Die achte Oberfläche der Desorptionslage ist von dem MEA am weitesten entfernt. Hier umfaßt die Hauptlage zumindest zwei Abschnitte, wobei der erste Abschnitt der Hauptlage benachbart ihrer fünften Oberfläche und der zweite Abschnitt der Hauptlage benachbart ihrer sechsten Oberfläche angeordnet ist. Der erste Abschnitt weist ein Material mit einer Oberflächenenergie auf, die größer als die Oberflächenenergie des Materials des zweiten Abschnittes ist. Hier ist zwischen den fünften und sechsten Oberflächen der Hauptlage eine abnehmende Oberflächenenergie vorgesehen. Wie oben beschrieben ist, umfaßt die Hauptlage bevorzugt zumindest einen Zwischenabschnitt zwischen den ersten und zweiten Abschnitten. Die Oberflächenenergie der Materialien jedes Zwischenabschnittes liegt zwischen der Oberflächenenergie des Materials des ersten Abschnittes und der des Materials des zweiten Abschnittes.

Bevorzugt ist die Oberflächenenergie des Materials der vierten Oberfläche der Absorptionslage und der fünften Oberfläche der Hauptlage ähnlich. Bevorzugt ist die Oberflächenenergie der Materialien der sechsten Oberfläche der Hauptlage und der siebten Oberfläche der Desorptionslage ähnlich und sind von den Oberflächenenergien der Materialien der vierten und fünften Oberflächen ausgeprägt verschieden. Bevorzugt besteht die Absorptionslage, die Hauptlage und die Desorptionslage aus Materialien, die zwischen der zweiten Oberfläche der Elektrodenanordnung und der achten Oberfläche der Desorptionslage eine abnehmende Oberflächenenergie vorsehen, die die Oberfläche der Diffusionsanordnung darstellt, die von dem MEA am weitesten entfernt ist.

Bei einem anderen Aspekt sieht die Erfindung eine Diffusionsanordnung vor, die die Eigenschaften der Hauptlage aufweist, die zumindest zwei Abschnitte aufweist, die durch abnehmende Oberflächenenergie und ansteigende Hydrophobie in einer Richtung von der Elektrodenfläche auswärts gekennzeichnet sind. Die Hauptlage, die die oben beschriebenen Merkmale aufweist, wird allein oder in Kombination mit irgendwelchen Absorptions- und Desorptionslagen, wie oben beschrieben, verwendet. Daher wird gegebenenfalls eine Absorptionslage zwischen die Hauptlage und die Elektrodenlage dazwischengeschichtet. Gegebenenfalls wird eine Desorptions-Absorptions-Lage in Kombination mit der Hauptlage verwendet. Obwohl es möglich ist, die Hauptlage mit ihren spezifischen Eigenschaften als die einzige Lage zum Transport von reaktiven Gasen, Produktgasen und insbesondere Wasser zu verwenden, ist es bevorzugt, die Hauptlage in Kombination mit einer Absorptionslage zu verwenden, die aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht, das von dem elektrisch leitfähigen Material, das in der Hauptlage vorgesehen ist, verschieden ist. Die Kombination wird ferner durch die Verwendung der Desorptionslage gesteigert, die ein anderes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, das von dem elektrisch leitfähigen Material, das in der Hauptlage und der Absorptionslage vorgesehen ist, verschieden ist.

Die vorliegende Diffusionsanordnung verteilt bei Verwendung in Kombination mit einem Membranelektrodenaufbau und insbesondere der Kathodenanordnung eines derartigen Aufbaus Reaktandengase wirksam an den katalytischen Stellen der Elektrode, an der die Reaktion stattfindet. Zusätzlich entfernt die Diffusionsanordnung Reaktionsprodukte, insbesondere Wasser, wirksam, um so den Fluß frischer Reaktanden an die katalytische Stelle nicht zu hemmen. Daher sieht die Diffusionsanordnung der Erfindung die erwünschten Merkmale einer verbesserten Mobilität der Reaktanden und

Produktarten zu und von dem MEA vor, um dessen Leistungsfähigkeit zu erleichtern und zu steigern.

### Zeichnungskurzbeschreibung

- 5 Die verschiedenen Merkmale, Vorteile und anderen Anwendungen der vorliegenden Erfindung werden durch Bezugnahme auf die folgende Beschreibung und die Zeichnungen offensichtlicher, in denen:
- Fig. 1 eine schematische Ansicht eines nicht zusammengebauten Brennstoffzellenaufbaues ist, der einen Membranelektrodenaufbau und eine Diffusionsanordnung gemäß der Erfindung aufweist,
- Fig. 2 eine bildliche Darstellung eines Querschnittes eines Membranelektrodenaufbaues gemäß der Erfindung,
- 10 Fig. 3 eine Explosionsansicht im Schnitt einer mehrlagigen Diffusionsanordnung ist,
- Fig. 4 ein Diagramm ist, das Ausdrücke von Kontaktwinkel gegenüber der Zeit für Proben aus Graphitfaserpapier der Marke Toray, behandelt und unbehandelt, wie bei Beispiel 1, zeigt,
- Fig. 5 ein Diagramm ist, das Ausdrücke von Kontaktwinkel gegenüber der Zeit für Proben aus Graphitfaserpapier der Marke Spectracarb, behandelt und unbehandelt, wie bei Beispiel 1, zeigt,
- 15 Fig. 6 Ausdrücke der Oberflächenenergie und Materialkonstanten des Graphitfaserpapiers der Marke Toray gegenüber verschiedenen Werten von PTFE-Gewichtsprozentanteilen umfaßt,
- Fig. 7 einen Ausdruck eines abnehmenden Oberflächenenergieprofils für eine mehrlagige Diffusionsanordnung darstellt, die wie bei Beispiel 2 hergestellt ist.

### 20 Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

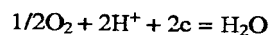
Bei einem Aspekt ist eine mehrlagige Gasverteilungsanordnung zur Verwendung mit einem Membranelektrodenaufbau einer PEM-Brennstoffzelle vorgesehen. Die Lagen der mehrlagigen Diffusionsanordnung besitzen ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften. Zusammen erleichtern die Lagen den Transport von Reaktandengas zu der

25 Elektrode, während die Wasserführung verbessert wird. Wasser ist das Produkt der Brennstoffzellenreaktionen. Diese aus Lagen bestehende Anordnung ist insbesondere bei Anwendung auf die Außenfläche der Kathodenelektrode nützlich. Dies ist die Kathodenoberfläche, die von dem Membranelektrodenaufbau (MEA) wegweist. Der Begriff "Membranelektrodenaufbau", wie er hier verwendet ist, bezeichnet die Kombination der Festpolymerelektrolytmembran und katalytischer Elektrodenreaktionslagen darauf in dem Brennstoffzellenaufbau ungeachtet der Konfiguration oder des Herstellungsverfahrens. Die Lage aus Membranmaterial, die den Katalysator umfaßt, ist als die "aktive" Lage bezeichnet, ungeachtet dessen, ob der Katalysator in eine diskrete Lage aus Polymer eingeschlossen oder an die Oberfläche der Membran aufgebracht oder darauf laminiert ist oder in der Membran selbst eingeschlossen ist.

In Fig. 1 ist ein Schema eines Brennstoffzellenaufbaues 50 mit Protonenaustauschmembran (PEM) gezeigt. Der Aufbau umfaßt den Membranelektrodenaufbau 3 (Fig. 2), der eine Ionomerelektrolytmembran 9 umfaßt. Eine Anodenelektrode 10 ist auf einer Seite der Membran 9 angeordnet und eine Kathodenelektrode 8 ist auf der anderen Seite angeordnet. Eine Kathodendiffusionsanordnung 7 ist auf der Seite der Kathodenelektrode 8 angeordnet, die von der Membran 9 wegweist. Eine Anodendiffusionsanordnung 11 ist auf der Seite der Anode angeordnet, die von der Membran 9 wegweist. Die Anodenseite umfaßt ferner eine Platte 5 (Fig. 1), die als eine Gasverteilung und als Stromkollektor dient. Die Platte 5 kann eine Endplatte oder eine bipolare Platte sein, die dazu dient, benachbarte Zellen in einem Brennstoffzellenstapel zu trennen. Optional dazu ist zwischen der Anordnung 11 und der Platte 5 eine Dichtung 4 vorgesehen. Die Platte 5 weist Oberflächenmerkmale in der Form von Ausnehmungen, die einen Brennstoffgasflußkanal 6 vorsehen, und ein nicht ausge-

40 nommenes Merkmal auf, das als Stege 18 bezeichnet ist. Die Kathodenseite ist ähnlich konfiguriert und weist eine Platte 1 auf, die Oberflächenmerkmale besitzt, die vorher für die Anode beschrieben worden sind, um Oxidationsmittelgas zu verteilen, und ist elektrisch leitfähig. Optional dazu ist zwischen der Diffusionsanordnung 7 und der Platte 1 eine Dichtung 2 vorgesehen.

Bei der elektrochemischen Brennstoffzelle 50 der Erfindung ist die Membran 9 eine kationenpermeable, protonenleitfähige Membran mit  $H^+$ -Ionen als dem mobilen Ion, wobei das Brennstoffgas Wasserstoff und das Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft ist. Die Gesamtzellenreaktion ist die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser und die jeweiligen Reaktionen an der Anode 10 und der Kathode 8 sind wie folgt:



55 Da als das Brennstoffgas Wasserstoff verwendet wird, ist das Produkt der Gesamtzellenreaktion Wasser. Typischerweise wird an der Kathode 8 das Produkt Wasser abgewiesen, die eine poröse Elektrode mit einer Elektrokatalysatorlage auf der Sauerstoffseite ist. Bei früheren Zellen verflüchtigte sich Wasser einfach durch Fluß oder durch Verdampfung/Verdunstung. Jedoch sind nun Mittel vorgesehen, um das Wasser zu sammeln, wenn es gebildet wird, und es von dem MEA der Zelle weg zu leiten.

60 Die Wasserführung in der Zelle ist wichtig und stellt einen Schlüssel für den erfolgreichen Langzeitbetrieb einer elektrochemischen Brennstoffzelle, wie in Fig. 1 gezeigt ist, und ihrem MEA, wie insbesondere in Fig. 2 gezeigt ist, dar. Räumliche Variationen des Wassergehaltes innerhalb der Polymerelektrolytmembran 9 einer stromführenden Brennstoffzelle resultieren aus einem elektroosmotischen Abziehen von Wasser mit einem Protonentransport ( $H^+$ ) von Anode zu Kathode, der Erzeugung von Wasser durch die Sauerstoffreduzierungsreaktion an der Kathode, Feuchtigkeitsbedingungen des Einlaßgasstromes und "Rückdiffusion" von Wasser von der Kathode zur Anode.

Bei der gemäß der Erfindung hergestellten Brennstoffzelle unterstützt die Diffusionsanordnung die Wasserführung in der Zelle. Vor der weiteren Beschreibung der Erfindung ist es nützlich, die Wasserführungsprobleme, denen PEM-Brennstoffzellen ausgesetzt sind, und die Konstruktionskriterien zu verstehen, die gemäß der vorliegenden Erfindung entwikk-

kelt worden sind, um derartige Probleme zu bewältigen.

Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEM) gemäß der Erfindung besitzen die Diffusionsanordnungen 7 und 11 benachbart oder in Eingriff mit sowohl der Kathode als auch der Anode, so daß die gesamte Oberfläche der Elektrodenreaktionslagen 8 und 10 verwendet wird (siehe Fig. 1 und 2). Die Diffusionsanordnung wirkt als Diffusionsmedium, um mit der Elektrode und dem starren, nicht porösen Material zusammenzuwirken, das für Platten 1, 5 verwendet wird, die Flußfeldkanäle (Nuten) 6, 12 aufweisen. Die Elektronen werden durch die Stege 18 geleitet, die die Kanäle der Flußfelder in den bipolaren Platten 1, 5 definieren. Wenn dort keine Diffusionsanordnung vorhanden wäre, würden die Stege 18 einen Gastransport zu den Abschnitten der Elektrodenreaktionslage, mit denen sie in Eingriff stehen, blockieren und einen Zugriff darauf durch die jeweiligen  $H_2$ - und  $O_2$ -Reaktanten verhindern.

Die Diffusionsanordnungen schützen die Elektrodenreaktionslagen 8, 10 auch dadurch, daß ihre komplizierten und empfindlichen Strukturen intakt gehalten und eine bauliche Aufnahme für den Umfangsbereich der Ionomermembran 9 geschaffen wird. Verglichen zu früheren Zellen fügt eine Einfügung der Diffusionsmedien in moderne PEM-Brennstoffzellen wirksam eine Massentransportbarriere und eine zusätzliche Schnittstelle für sowohl die Anode als auch die Kathode hinzu. Daher muß die Kathodendiffusionsanordnung so konstruiert und aufgebaut sein, um überschüssiges flüssiges Wasser in der entgegengesetzten Richtung des Dampfphasenreaktandenflusses (entlang der z-Achse) zu transportieren, ohne daß der Dampftransport erheblich gehemmt wird. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Betriebstemperatur niedrig (kleiner als etwa  $80^\circ C$ ), der Betriebsdruck hoch (größer als etwa 200 kPa absolut) und die relative Kathodenfeuchtigkeit größer als 25% ist. Der Grund dafür ist, daß, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist, um so niedriger die Möglichkeit ist, daß Wasser in die Dampfphase übertritt. Diese Situation kann schädliche Flutbedingungen an der Kathodenseite insbesondere bei hohen Stromdichten (größer als etwa  $0,5 A/cm^2$ ) bewirken.

PEM-Brennstoffzellen sind mit ansteigendem Druck leistungsfähiger und das typische Kraftfahrzeugsystem erfordert, daß der/die PEM-Brennstoffzellenstapel bei mehr als etwa  $0,8 A/cm^2$  arbeiten, um genug Leistung zu erbringen. Eine weitere Konstruktionsherausforderung ist, daß, solange die Protonenaustauschmembran selbst eine mobile Phase erfordert, um ausreichend ionisch leitfähig zu sein (d. h. Protonen mit einer ausreichenden Rate zu transportieren, um die Elektrodenreaktion von Sauerstoffmolekülen aufrechtzuerhalten), dann flüssiges Wasser in einem bestimmten Ausmaß direkt benachbart der Membran vorhanden sein muß. Genauer ist es experimentell verifiziert worden, daß polysulfonierte Fluoroionomere, wie beispielsweise Nafion(s)<sup>TM</sup> und GORE-SELECT<sup>TM</sup> (die gegenwärtigen Membranmaterialien nach dem Stand der Technik für PEM-Brennstoffzellen) bis zu 20 Wassermoleküle pro Proton erfordern können, um in einer PEM-Brennstoffzelle richtig zu funktionieren.

Die Schlußfolgerung ist dann, daß, wenn ein PEM-Brennstoffzellenstapel ausreichend Energie für ein Kraftfahrzeugsystem vorsieht, während bei höheren Drücken und höheren Stromdichten (unter Verwendung gegenwärtiger Protonenaustauschmembranmaterialien nach dem Stand der Technik) gearbeitet wird, dann eine Kathodendiffusionsanordnung vorhanden sein muß, die das praktisch gesamte flüssige Wasser an der Kathode entfernen kann, das nicht erforderlich ist und durch die Membran absorbiert wird. Die Diffusionsanordnung und ihre Schnittstellen mit der Elektrodenlage 8 und den Stegen 18 müssen auch elektrisch leitfähig bleiben, während all diese Funktionen ausgeführt werden.

Da die Flußfeldkonstruktionen bei vielen PEM-Brennstoffzellen nicht selbst einen Fluß von Reaktandengasen in die Diffusionsanordnungen (siehe Fig. 2) einführen, unterstützen diese keine Reaktandenverteilung und Produktentfernung durch die Ebene (z-Richtung). Daher sind die Mechanismen für den Flüssigwassertransport weg von der Kathodenkatalysatorlage 8 eine Kombination von: (1) hydraulischen Kräften, die in der Richtung normal zu der Reaktionslage (entlang der z-Achse) ausgeübt werden und aus einem Flüssigwasser-"Aufbau" resultieren, und (2) Oberflächenspannung aus Fest-/Flüssig-Phasen-Wechselwirkungen, die durch Unterschiede der chemischen Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen verursacht werden.

Der Flüssigwasseraufbau an der Kathode entsteht aus der Erzeugung von Wassermolekülen durch die Sauerstoffelektrodenreduzierungsreaktion, die in der Kathodenreaktionslage 8 stattfindet, und der Ansammlung von Wassermolekülen, die von der Anodenkatalysatorlage 10 durch Protonenelektroosmose über die Membran 9 transportiert werden. Wenn ein großer Hydraulikdruck erforderlich ist, um ein örtliches Volumenelement an Wasser zu bewegen, muß auch ein "örtliches" Fluten der Kathodenkatalysatorlage und/oder des Kathodendiffusionsmediums stattfinden.

Für eine maximale Leistungsfähigkeit (siehe Fig. 3) wird eine Wasserentfernung an der Kathode durch die Erfindung dadurch erreicht, daß ein Oberflächenenergiegradient zwischen der Elektrodengrenzfläche 13 und der Flußkanalgrenzfläche 17 eingeführt wird. Dieser Gradient erlaubt, daß ein Flüssigwassertransport weniger von den Druckaufbauten abhängig ist, die in dem oben beschriebenen Mechanismus (1) erwähnt sind. Um diesen Gradienten zu erreichen, wird durch die Erfindung eine Mehrlagigkeit der Kathodendiffusionsanordnung erreicht. Anstelle einer herkömmlichen einlagigen homogen hydrophoben Kathodendiffusionsanordnung wird eine neue Diffusionsanordnung mit drei oder mehr verschiedenen Lagen verwendet. Die drei Lagen unterscheiden sich durch ihre jeweilige Hydrophobie, Porengrößenverteilung und mittlere und häufigste Porengröße, Oberfläche, Porosität (oder spezifisches Porenvolumen), Hauptdichte, chemische Zusammensetzung oder Bestandteile und physikalische Verarbeitung. Zwei Außenlagen, die benachbart der Elektroden- und Flußkanalgrenzflächen (13 bzw. 17) angeordnet sind, umfassen eine oder mehrere Zentrallagen. Zusätzlich zu ihren Wasserführungsfähigkeiten an den Elektroden- und Flußkanalgrenzflächen verringert das Material dieser Außenlagen die Kontaktwiderstände innerhalb des Kathodendiffusionsmaterials. Daher besitzen die Außenlagen eine Doppelfunktion aufgrund dessen, daß sie einen Flüssigkeitstransfer steigernde Lagen und einen Kontaktwiderstand verringende Lagen sind. Vorzugsweise überlappen sich die drei Lagen miteinander. Nachstehend sind die drei Bereiche mit den folgenden Namen bezeichnet. Der Bereich benachbart der Elektrodengrenzfläche 13 ist die Absorptionslage 14, die durch niedrige Hydrophobie, niedrige mittlere Porengröße, große Oberfläche und hohe Porosität gekennzeichnet ist. Der Bereich benachbart der Absorptionslage (mittlerer Bereich) ist die Haupttransportlage 15, die durch mittlere Hydrophobie, dazwischenliegende mittlere Porengröße, große Oberfläche und mittlere Porosität gekennzeichnet ist. Der Bereich benachbart der Flußfeldplatte 1 ist der Desorptionsbereich 16, der durch hohe Hydrophobie, hohe mittlere Porengröße, mittlere Oberfläche und hohe Porosität gekennzeichnet ist.

Es sei angemerkt, daß die Hydrophobie als ein Kontaktwinkel definiert ist, der größer als  $90^\circ$  ist, wenn ein Tröpfchen

der fraglichen Flüssigkeit (in diesem Fall Wasser) in engen Kontakt mit dem fraglichen Feststoff gebracht wird. Der Winkel zwischen einer Tangente an dem gebildeten Tröpfchen und der Feststoffoberfläche umfaßt einen bestimmten Kontaktwinkel. Die Hydrophilie ist dann ein Wert von weniger als  $90^\circ$  für diesen selben Winkel. Die Bezeichnung der dazwischenliegenden Hydrophobie bezeichnet einen Zustand, bei dem der Kontaktwinkel allgemein zwischen etwa  $70^\circ$  und etwa  $110^\circ$  liegt. Der Zwischenzustand ist weniger hydrophob als der Zustand relativ hoher Hydrophobie, wobei der Winkel größer als  $110^\circ$  ist, wobei eine Desorption erleichtert wird. Der Zwischenzustand ist weniger hydrophil als der Zustand relativ hoher Hydrophilie, wobei der Winkel kleiner als  $70^\circ$  ist, um eine Absorption zu erleichtern. Zur Vereinfachung wird dieser Zwischenzustand als dazwischenliegende Hydrophobie oder Hydrophilie bezeichnet. Dies wird ferner in Zusammenhang mit den Eigenschaften von Materiallagen, die miteinander in bezug stehen, zu verständlich.

Die Dicke der Lagen variiert abhängig von der Geometrie der PEM-Zelle. Nachstehend sind repräsentative Dicken diskutiert. Die relative Beschaffenheit der Abmessung (x und y) in den Fig. 1–3 sind wichtiger als der absolute Abmessungswert. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die Absorptionslage nicht kleiner als  $20\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $150\text{ }\mu\text{m}$ , die Haupttransportlage ist nicht kleiner als  $100\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $750\text{ }\mu\text{m}$  und die Desorptionslage ist nicht kleiner als  $40\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $400\text{ }\mu\text{m}$ . Alle Dicken stellen einen unkomprimierten Zustand der Lagen wie aufgebaut und vor dem Pressen in einem aufgebauten PEM-Brennstoffzellenstapel dar.

Innerhalb der einzelnen Lagen bestimmt die Hauptdicke, die Porengrößenverteilung und die Porosität den Wert des Oberflächenparameters. Jedoch bewirkt die Materialauswahl, die Verarbeitung der Lagen und die Werte der vorher erwähnten Parameter, daß die Absorptionslage die größte Oberfläche und die Desorptionslage die geringste aufweist. Die Lage(n) dazwischen sollten in Richtung auswärts von dem MEA 3 eine abnehmende Oberfläche bezüglich der benachbarten Lage aufweisen. Der Parameter der Hauptdicke ist durch die Materialauswahl für jede Lage bestimmt. Vorzugsweise sollten alle Lagen eine Hauptdicke von nicht mehr als  $3\text{ g/cm}^3$  aufweisen, um sicherzustellen, daß die mehrlagige Anordnung nicht zu schwer wird.

Das Substratmaterial für die Absorptionslage 14 umfaßt elektrisch leitfähige Partikel in einer Bindermatrix. Die Partikel können beispielsweise Graphit, Kohlenstoff oder korrosionsbeständige Metallpulver umfassen, wie beispielsweise Metallkarbide, Metallnitride, Metallboride, Metallsilikate, Metalloxide oder deren Kombinationen. Es können auch Metalloiddpulver verwendet werden. All diese Materialien sind in einer Vielzahl von Partikelgrößen kommerziell erhältlich. Vorzugsweise sollten Substratpartikelgrößen nicht kleiner als  $0,025\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  sein und am bevorzugtesten zwischen  $0,05$  und  $0,75\text{ }\mu\text{m}$  betragen. Vorzugsweise ist das Pulver mit einem Material gemischt, das als das Trägerbindemittel für die leitfähigen Partikel dient. Das Trägerbindemittel ist vorzugsweise ein mäßig hydrophobes oder hydrophiles Material, wie beispielsweise Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polyvinylalkohole, Polystyrene, organische Silikate, aliphatische Silane oder andere polymerischen oder organischen Materialien mit den gewünschten Eigenschaften. Das Material wird vorzugsweise als ein Rohbestandteil in Partikelform (über den gesamten Bereich verfügbarer Molekulargewichte für Polymermaterialien) entweder als ein Pulver, eine Dispersion, eine Suspension oder eine andere heterogene Mischung gekauft. Die Größe der Trägerbindemittelpartikel sollte nicht kleiner als  $0,01\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$  betragen und sollte vorzugsweise zwischen  $0,025$  und  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  liegen.

Eine Bildung der Absorptionslage wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß das leitfähige Pulver und das Material des Trägerbindemittels (einschließlich des Lösungsmittels und/oder Dispersionsmittels, das durch den Hersteller geliefert wird) zusammen mit einem Verdünnungsmittel gemischt wird. Das Verdünnungsmittel wirkt als ein dispergierendes Medium für die leitfähigen Partikel und als ein dispergierendes Medium oder Lösungsmittel (was immer geeignet ist) für das Material des Trägerbindemittels. Ein Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, Ketone, Ester oder organische Säuren, wird dazu verwendet, diese Materialien zu kombinieren, so daß ein gut gemischtes Kolloid erhalten wird. Diese Mischung ist als Absorptionslagendispersion bezeichnet. Dann kann ein grenzflächenaktiver Stoff bzw. grenzflächenaktive Stoffe hinzugefügt werden, um Partikel- und/oder Agglomeratgrößen zu steuern, wodurch die Qualität der Absorptionslagendispersion verbessert wird.

Ein geeignetes Mischen der obigen Materialien wird durch Rühren, Kugelmahlen, Bewegen (Schütteln), Blasen oder Wärmebehandlung erreicht, jedoch sollte das Mischverfahren keine chemischen Strukturen der Materialien ändern oder ein ungewünschtes Scheren, eine ungewünschte Agglomeration oder Fragmentierung irgendwelcher Partikel bewirken. Nach Beendigung des Mischens wird die Absorptionslagendispersion auf die Haupttransportlage 15 aufgebracht, wobei die Haupttransportlage als eine Substratfläche zum Auftragen der Absorptionslage dient. Ein Auftragen der Absorptionslagendispersion auf die Haupttransportlage wird vorzugsweise in einer feuchtigkeitsgeregelten, schmutzstofffreien Umgebung erreicht. Es können herkömmliche Techniken verwendet werden, wie beispielsweise Sprühen, Schleppbeschichtung, Rollbeschichtung, Flächenbeschichtung, Gießlacken, Bemalen, Heißpressen, etc., wobei Sprühen bevorzugt ist. Der Prozeß findet vorzugsweise bei weniger als 75% relativer Feuchtigkeit statt, wenn eine von Wasser verschiedene Chemikalie für das Verdünnungs-/Mischmittel verwendet wird, und bei mehr als 50% relativer Feuchtigkeit statt, wenn Wasser verwendet wird. Das Mischen und die Handhabung wird vorzugsweise in einem Reinraum durchgeführt. Der Reinraum sollte zumindest ein Reinraum der Klasse 100.000, und am bevorzugtesten der Klasse 10.000 sein. Die Temperatur bei der Aufbringung kann auch auf einen beliebigen Wert geregelt sein, aber das Verfahren sollte vorzugsweise bei Raumtemperatur stattfinden.

Bei Beendigung des obigen Aufbringungsprozesses wird die resultierende Zweilagenanordnung für zumindest 20 Minuten, aber vorzugsweise nicht mehr als 2 Stunden insgesamt bevorzugt in zwei verschiedenen Schritten (3 oder mehr, wenn grenzflächenaktive Stoffe verwendet werden) mit verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt. Dies wird als Wärmezyklus bezeichnet. Zuerst sollte ein Trocknungsschritt bei einer Temperatur, die  $10^\circ\text{C}$  höher als der Siedepunkt des Verdünnungs-/Mischmittels ist, für 55–75% der gesamten Wärmebehandlungszeit ausgeführt werden. Darauf folgt ein Sinter-/Schmelzschrift, der bei der Sinter-/Schmelztemperatur des als Trägerbindemittels verwendeten Materials für 25–45% der gesamten Wärmebehandlungszeit ausgeführt wird. Am Ende des Erhitzungszyklus ist die Absorptionslagendispersion in eine feste mesoporöse Struktur umgewandelt worden, die die Absorptionslage 14 bildet. Erwünscht ist eine Porengrößenverteilung von nicht kleiner als  $0,01\text{ }\mu\text{m}$  und nicht größer als  $5\text{ }\mu\text{m}$ , eine häufigste Porengröße zwischen  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  und  $2\text{ }\mu\text{m}$  und eine mittlere Porengröße zwischen  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  und  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Die Absorptionslage sollte bei Beendigung

des Erhitzungszyklus fest mit der Haupttransportlage verbunden sein.

Basismaterialien für die Haupttransportlage 15 sind vorzugsweise Papier, Filz, Vlies/Matten oder Gewebe bestehend aus Kohlenstoff, Graphit oder einer Kohlenstoff-/Graphitmischung, die auch ein harzartiges Bindematerial für die einzelnen Fasern aufweisen kann. Alternativ dazu ist das Basismaterial irgendein Metall, eine Legierung, eine Metallverbindung oder Mischungen der Materialien, die elektrisch leitfähig sind. Die Form des Materials ist nicht begrenzt und kann Maschen, Siebe, Schäume, Gewebe, Vliese und dergleichen umfassen. Das Basismaterial für diese Lage weist vorzugsweise eine Porengrößenverteilung von nicht kleiner als 0,5 µm und nicht größer als 60 µm, eine häufigste Porengröße zwischen 1 µm und 50 µm und eine mittlere Porengröße zwischen 5 µm und 40 µm auf.

Die Haupttransportlage wird vorzugsweise mit einem beliebigen nicht elektrisch widerstandsfähigem Polymermaterial, das nach einer Behandlung eine dazwischenliegende Hydrophobie aufweist, chemisch behandelt. Genauer sollte es durch eine Hydrophobie gekennzeichnet sein, die merklich kleiner als die ist, die 40 Gew.-% Polytetrafluorethylen (PTFE) in derselben Lage entspricht, wenn PTFE als chemische Behandlung verwendet würde. Das Polymermaterial zur chemischen Behandlung kann in beliebigen Formen von Lösungen, Suspensionen, Dispersionen oder einer anderen heterogenen Mischung bezogen werden. (Diese Mischung ist als chemisches Mittel für die Haupttransportlage bezeichnet.) Sie kann ein Dispergierungsmittel und/oder grenzflächenaktive Stoffe umfassen und mit einem Lösungsmittel verdünnt sein. Der grenzflächenaktive Stoff/die grenzflächenaktiven Stoffe können aus beliebigen bekannten Chemikalien beliebiger Form bestehen, die Moleküle anderen Typs dabei unterstützen, in die Poren eines Feststoffes durch Steuerung der Benetzung, Tröpfchengröße oder beiden einzudringen. Für Partikelgrößen für das chemische Mittel sind (wenn das Material nicht gelöst ist) keine Grenzen erforderlich, außer daß die Partikelgrößen klein genug sein müssen, um eine zufriedenstellende Durchdringung der Polymerpartikel in die Basismaterialporen bei Anwendung zuzulassen.

Das Auftragen des chemischen Mittels auf das Basismaterial der Haupttransportlage 15 kann durch Sprühen, Tauchen, Ziehen oder Rollen erreicht werden, ist aber nicht auf diese Techniken begrenzt. Schließlich wird sie in zumindest zwei getrennten Schritten wärmebehandelt, die eine Gesamterwärmungszeit von nicht weniger als 20 Minuten und nicht mehr als 2 Stunden umfassen. Bei einem bevorzugten Verfahren ist der erste Schritt ein Trocknungsschritt bei 10°C oberhalb des Siedepunktes des Verdünnungsmittels/Lösungsmittels, das mit dem chemischen Mittel verwendet wird (20–35% der Gesamterwärmungszykluszeit). Ein Aushärtungsschritt verdampft irgendwelche grenzflächenaktiven Stoffe oder verbleibendes Lösungsmittel bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Siedepunktes der grenzflächenaktiven Stoffe, die verwendet werden (15–30% der Gesamterwärmungszykluszeit). Es folgt ein Sinter-/Schmelzschrift bei der Sinter-/Schmelztemperatur für das Polymermaterial (10–20% der Gesamterwärmungszykluszeit). Wenn keine grenzflächenaktiven Stoffe verwendet werden, dann fällt der Aushärtungsschritt weg.

Die hier verwendete chemische Behandlung sollte nicht mehr als 20% der Porosität (definiert als Porenvolumenanteil) des ursprünglichen Basismaterials aufnehmen. Die Herstellung der Haupttransportlage 15 sollte vor dem Zusatz der Absorptionslage 14 beendet werden, wie vorher beschrieben wurde. Bei Beendigung der zugehörigen chemischen Behandlung der Haupttransportlage 15 werden zumindest 5% der Dicke der Lage vorzugsweise modifiziert, um eine Oberflächenverbesserung durch Polieren, Schleifen, Schmirgeln oder anderen gleichwertigen Mitteln zu erreichen. Jedoch sollte dieser optionale Schritt, wenn er betroffen ist, auch unmittelbar vor dem Auftragen der Absorptionslage 14 auf die Haupttransportlage 15 beendet werden, und die oberflächenverbesserte Seite der Haupttransportlage 15 wird unmittelbar benachbart der Absorptionslage 14 angeordnet.

Mit der folgenden Bedingung kann eine beliebige Anzahl von Haupttransportlagen erhalten werden. Die Eigenschaften jeder Haupttransportlage müssen sequentiell geordnet werden, so daß sie einer gegebenen Richtung des Oberflächenenergiegradienten folgen. Vorzugsweise sollte eine zusätzliche Haupttransportlage hydrophober sein, größere mittlere und häufigste Porengrößen aufweisen, eine größere Porosität aufweisen und weniger Oberfläche als die vorhergehende Haupttransportlage in Richtung auswärts von dem MEA aufweisen. Bei dieser Anordnung ist die Oberflächenenergie der Absorptionslage zumindest so groß und vorzugsweise größer als die (innerste) Haupttransportlage, und die Oberflächenenergie der Desorptionslage ist nicht größer und vorzugsweise kleiner als die (äußerste) Haupttransportlage. Dieser "abnehmende" Oberflächenenergiegradient wird durch die in Tabelle 1 gezeigten Eigenschaften erreicht. Zusätzliche Haupttransportlagen sollten vor der Haupttransportlage bearbeitet werden, die direkt benachbart der Absorptionslage angeordnet ist. Ferner sollte die Gesamtdicke aller Haupttransportlagen gleich der vorher angegebenen Dickspezifikation sein.

Die Desorptionslage 16 besteht vorzugsweise aus beliebigen Materialien und Kombinationen derselben, wie oben beschrieben ist, wobei festgelegte Zustände erzielt werden. Diese Lage ist mit einem stark hydrophoben Material chemisch behandelt, wie beispielsweise PTFE oder imprägniert mit kleinen Kohlenstoff oder Graphitkugeln, die mit demselben stark hydrophoben Material beschichtet sind und als Imprägnierpartikel der Desorptionslage bezeichnet sind. Die chemische Behandlung und Imprägnierung wird mit beliebigen Verfahren und dessen Materialien erzielt, die für die Absorption- und Haupttransportlagen beschrieben und geeignet sind. Das Basismaterial der Desorptionslage ist ein stark poröses, verdichtbares Material mit angemessenen Zug- und Druckfestigkeiten, um den angelegten Lasten zu widerstehen. Es weist vorzugsweise eine Porengrößenverteilung von nicht kleiner als 10 µm und nicht größer als 250 µm, eine häufigste Porengröße zwischen 25 µm und 200 µm und eine mittlere Porengröße zwischen 50 µm und 150 µm auf. Vorzugsweise gehen bei der Druckkraft, die dazu verwendet wird, PEM-Brennstoffzellenstapel zu bilden, nicht mehr als 20% seiner Porosität verloren. Wenn es unter Last verdichtet wird, erzielen die Basismaterialfasern (nominell 5 bis 150 µm Durchmesser) und optional Imprägnierpartikel (nominal 0,1 bis 5 µm Durchmesser) einen engen Kontakt entlang der Stege 18 der Kathodengasverteilerplatte 1.

## Beispiel 1

### Bewertung von Materialien

Die Schlüsselmaterialien, -behandlungen und -verfahren, die oben beschrieben sind, wurden basierend auf Testproben bewertet. Es wurden auch vergleichende Testproben eingeschlossen. Dabei wurden Benetzbarkeits- und Oberflächen-



energiedaten erhalten, die in den Fig. 4-6 gezeigt sind.

# 1. Untersuchte Materialien

## A. Kontaktwinkel als eine Funktion der Zeit unter Verwendung eines Goniometers.

1. Unbehandeltes (nicht hydrophobiertes) Graphitfaserpapier Toray 090; 0,26 mm dick.
2. Hydrophobiertes (10 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Toray 090; 0,26 mm dick.
3. Hydrophobiertes (10 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Toray 090 mit Grenzflächenbehandlungsverfahren 1 (neue poröse Keramikunterdruckspannvorrichtung); 0,26 mm dick.
4. Hydrophobiertes (10 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Toray 090 mit Grenzflächenbehandlungsverfahren 2 (alte nicht poröse Keramikunterdruckspannvorrichtung mit gebohrten Löchern); 0,26 mm dick.
5. Unbehandeltes (nicht hydrophobiertes) Graphitfaserpapier Spectracarb 2050; 0,27 mm dick, 0,53 g/cm<sup>3</sup>.
6. Hydrophobiertes (9,5 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Spectracarb 2050; 0,27 mm dick, 0,53 g/cm<sup>3</sup>.
7. Unbehandeltes (nicht hydrophobiertes) Graphitfaserpapier von Stackpole; 0,37 mm dick, 0,34 g/cm<sup>3</sup>.
8. Hydrophobiertes (13 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Stackpole; 0,37 mm dick, 0,34 g/cm<sup>3</sup>.
9. Unbehandeltes (nicht hydrophobiertes) Graphitfaserpapier Spectracarb 2050; 0,27 mm dick, 0,38 g/cm<sup>3</sup>.
10. Hydrophobiertes (12 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Spectracarb 2050; 0,27 mm dick, 0,38 g/cm<sup>3</sup>.

## B. Bestimmung der Oberflächenenergie von porösem Feststoff unter Verwendung des Zisman-Verfahrens.

1. Unbehandeltes (nicht hydrophobiertes) Graphitfaserpapier Toray 090; 0,26 mm dick.
2. Hydrophobiertes (10 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Toray 090; 0,26 mm dick.
3. Hydrophobiertes (17 Gew.-% PTFE) Graphitfaserpapier Toray 090; 0,26 mm dick.

Wie mit den Ergebnissen der Fig. 4 bis 6 gezeigt ist, verbessert ein Schleifen der Oberfläche des (Standard-)Kathodendiffusionsmediums in Kontakt mit der Elektrodenlage die Rate der Wasserabsorption in das Diffusionsmedium, da der Kontaktwinkel nach einem Schleifen verringert wird. Fig. 4 zeigt die Kontaktwinkeldaten für Toray 090, wobei gesehen werden kann, daß der anfängliche Kontaktwinkel bei dem geschliffenen Toray-090-Papier etwa 10° kleiner als bei dem ungeschliffenen Toray 090 ist. Die Neigungen sind annähernd gleich, obwohl anzumerken ist, daß der Tropfen leichter Zeit zum anfänglichen Eindringen in die Oberfläche hat, aber die Poren des Diffusionsmediums nicht schneller durchquert, sobald er eingedrungen ist. Aus Fig. 4 läßt sich schließen, daß zwischen den beiden Schleifverfahren kein erheblicher Unterschied in den Wasserabsorptionseigenschaften besteht.

Der Trend zur Erhöhung des anfänglichen Kontaktwinkels und zur Verringerung der Größe der Neigung mit Teflonzusatz besteht für alle drei in Fig. 5 gezeigten Materialien und ist mit den Ergebnissen von Toray 090 in Fig. 4 beständig. Es ist nicht genau bekannt, was dies bezüglich der Wasserzurückhaltung bedeutet, aber es ist bezüglich der Wasserabsorption definitiv die falsche Richtung zur Führung. Es ist auch interessant anzumerken, daß das Spectracarb 2050 mit hoher Dichte (HD) besser benetzt als das Spectracarb 2050 mit niedriger Dichte (LD), was durch die niedrigeren Kontaktwinkelwerte und steileren Neigungen bestätigt wird, die mit dem HD-Spectracarb erhalten wurden. Diese Beobachtung könnte mit Hilfe der Gleichungen 1 und 2 erklärt werden. Sogar, obwohl das Spectracarb mit niedriger Dichte mehr Porenvolumen für Flüssigkeitstransport ( $r^2$  in Gleichung 2 ist höher) aufweist, können in der dichteren Version ( $r^2$  ist niedriger, aber  $n^2$  ist wesentlich höher als bei Gleichung 2) vielmehr Poren sein, die den Verlust an mittlerem Porenradius ausgleichen und diesen aufgrund der größeren Kapillarkwirkung in Gleichung 1 kleiner machen. Unten sind die Gleichungen 1 und 2 beschrieben. Diese sind wichtig, da es zeigt, daß eine einfache Diskussion der Porosität oder des Porenvolumens eine grobe Vereinfachung des Themas des Massentransfers in dem Kathodendiffusionsmedium darstellt. Das Porenvolumen sagt uns nichts über Kapillarkwirkung, Kurvigkeit, Porenradius, Faseroberfläche oder Porositätsverluste, die alle zum Gesamtverständnis des Kathodenmassentransportphänomens unumgänglich sind.

Die Benetzung oder Durchdringung von Wassertropfen an der Oberfläche des Kathodendiffusionsmediums wird durch hohe Oberflächenenergie (siehe Fig. 6) und niedrigen Kontaktwinkel (siehe Fig. 4 und Fig. 5) gefördert. Die zwischen der Kathodenreaktionslage und ihrem Diffusionsmedium gebildete Grenzfläche ist der Ort, an dem diese Parameter am wichtigsten sind. Wenn die Rate der Wasserbildung und Elektroosmose relativ zu der Rate an Wasserabsorption in die Makroporen des Diffusionsmediums hoch ist (hohe Betriebsstromdichte), wird ein Fluten der Kathodenkatalysatorlage auftreten. Da der Kontaktwinkel ein direktes Maß der Oberflächenabsorptionsaffinität (Benetzungsaffinität) einer Flüssigkeit ist und die Grundlagenforschung zur Oberflächenchemie feststellt, daß die Tendenz eines Feststoffes zur Benetzung mit einer beliebigen Flüssigkeit mit abnehmendem Kontaktwinkel ansteigt, sollte die Seite des Kathodendiffusionsmediums in Kontakt mit der Kathodenreaktionslage einen so niedrig wie möglichen Kontaktwinkel mit Wasser aufweisen.

Die Porosität des Materials des Diffusionsmediums ist durch den Zusatz von Teflon erheblich gefährdet. Bei der Oberflächenenergieuntersuchung nach Zisman sank die Materialkonstante (c) mit 10 Gew.-% Teflonation um 44,6% und mit 17 Gew.-% Teflonation um 48,6% (siehe Fig. 6). Unter Verwendung von Gleichung 2 und den in Fig. 6 gezeigten Materialkonstantendaten wurde bestimmt, daß bei dem mittleren Porenradius ein Verlust von 11,1% auftritt, wenn Toray 090 mit 10 Gew.-% PTFE behandelt wird. Dies stellt einen signifikanten Verlust dar und beeinflusst direkt die Massenübertragungsraten der Dampfphase auf nachteilige Art und Weise, die sich mathematisch in eine Verringerung der wirksamen Binärdiffusionskoeffizienten umsetzt.

Die folgende Erläuterung ist ausgeführt, ohne an einer bestimmten Theorie festzuhalten. Eine Benetzung von porösen Feststoffen basiert auf der Washburn-Theorie, die feststellt, daß, wenn eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer festen Oberfläche gebracht wird, das Quadrat der Flüssigkeitsmasse, die durch Kapillarkwirkung absorbiert wird, direkt proportional zu der Absorptionszeit ist (Länge der Zeit, nachdem die beiden in Kontakt gebracht sind). Sie ist auch von physikalischen



Eigenschaften der Flüssigkeit und des Feststoffes abhängig und wird mathematisch für eine "benetzende" Flüssigkeit ausgedrückt als

$$t = [\eta / (c p^2 \sigma \cos \theta)] m^2, \text{ wobei } 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei  $t$  die Zeit ist, nachdem die Flüssigkeit in Kontakt mit dem Feststoff gebracht ist,  $m$  die Masse an absorbierter Flüssigkeit ist,  $\eta$  die Flüssigkeitsviskosität ist,  $c$  die Materialkonstante des Feststoffes ist,  $p$  die Flüssigkeitsdichte ist,  $\sigma$  die Flüssigkeitsoberflächenspannung ist und  $\theta$  der fortschreitende Kontaktwinkel der benetzenden Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche ist. Die Materialkonstante ( $c$ ) ist analog zur Porosität, aber sie ist etwas genauer, da sie eine Funktion des mittleren Porenradius ( $r$ ) und der Anzahl an Poren in einer gegebenen Probengröße ( $n$ ) ist. Deren theoretischer Ausdruck erscheint als

$$c = 0,5 \pi^2 r^5 n^2 \quad \text{Gleichung 2}$$

Unter Verwendung der Gleichungen 1 und 2 kann schnell bestimmt werden, daß die Benetzungszeit umgekehrt proportional zu dem mittleren Porenradius und zur Anzahl der Poren ist. Ferner ist die Benetzungszeit gegenüber dem Radius der Poren empfindlicher als gegenüber der tatsächlichen Anzahl an vorhandenen Poren, wie durch die jeweiligen Potenzen dieser beiden Parameter angegeben ist. Gleichung 1 zeigt auch, daß die Benetzungszeit mit ansteigendem Kontaktwinkel ansteigt und daß, wenn  $\theta$  gegen  $90^\circ$  geht, die theoretische Zeit zur Absorption gegen unendlich geht ( $\cos 90^\circ = 0$ ). Der bzw. die Kontaktwinkel und die Materialkonstante werden experimentell bestimmt und dazu verwendet, die Oberflächenenergie eines bestimmten porösen Feststoffes zu bewerten. Es sei hier angemerkt, daß die Theorie von Washburn (mit Gleichungen 1 und 2) ein einfacher Fall ist und nicht direkt auf dieses System anwendbar ist. Die Theorie von Washburn ist die grundsätzliche Basis für die Beschaffenheit dieser Erfindung. Bei dem hier diskutierten System kann  $\theta$  (in Gleichung 1) größer als  $90^\circ$  sein. Zusätzlich ist  $\theta$  eine Funktion der Zeit und das Fluid kann mit der Zeit von dem Nichtbenetzungsbereich ( $\theta > 90^\circ$ ) zu dem Benetzungsbereich ( $\theta < 90^\circ$ ) überwechseln.

Sobald die Tröpfchen in die Seite des Diffusionsmediums eindringen, beginnt die hydrophobe Beschichtung aus Teflon um die einzelnen Fasern des Diffusionsmaterials herum, einen Wassertransport in Richtung der Gasflußkanäle zu unterstützen. Es ist nun ein hoher Kontaktwinkel zwischen den flüssigen Wassertröpfchen und der Porenwand beabsichtigt. Ein Tröpfchen wird dazu veranlaßt, entlang den beschichteten Faserwänden zu gleiten, anstatt an diesen fest zu haften, wie es der Fall wäre, wenn kein Teflon vorhanden wäre. Numerisch ist die Grenzflächenspannung hoch und die Oberflächenenergie der Fasern niedrig. Dies läßt sich mathematisch umsetzen in

$$\theta = \cos^{-1}[(\sigma_S - \sigma_{SL})/\sigma_L] \rightarrow 180^\circ \quad \text{Gleichung 3}$$

die die Gleichung von Young für eine perfekte nichtbenetzende Flüssigkeit darstellt, wobei  $\sigma_S$  die Oberflächenenergie des Materials des Diffusionsmediums ist,  $\sigma_{SL}$  die Grenzflächenspannung ist und  $\sigma_L$  die Oberflächenspannung des flüssigen Wassers ist. Die Frage hier ist, wie nahe an  $180^\circ$  er liegen soll. Es bestehen am wahrscheinlichsten Abstriche betreffend die Grenzflächenspannung zwischen den beschichteten Faserwänden und den Wassertröpfchen und die zugehörigen Verluste der elektrischen Leitfähigkeit. Die meisten hydrophoben Materialien sind elektrisch nichtleitend.

Um das Konzept der Oberflächenenergie zu vereinfachen, stellt sie in Verbindung mit einem porösen Feststoff einen charakteristischen Wert dar, der ihre Fähigkeit beschreibt, durch eine absorbierende Flüssigkeit benetzt zu werden. Zisman, ein Forscher mit einer breit akzeptierten Theorie zur Oberflächenenergie, definiert sie als den Wert der Oberflächenspannung einer realen oder imaginären Flüssigkeit, die die höchstmögliche Oberflächenspannung aufweist und die immer noch erlaubt, daß die Flüssigkeit mit einem Kontaktwinkel von  $0^\circ$  benetzen kann. Mathematisch ausgedrückt ist dies die Flüssigkeitsoberflächenspannung, wobei  $\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L$  in Gleichung 3 und einen inversen Kosinus von  $\theta = 0^\circ$  ergibt. Die Oberflächenenergie eines Feststoffes kann auch als die höchste Oberflächenspannung ausgedrückt werden, die die Flüssigkeit in Kontakt mit diesem Feststoff perfekt benetzt. Eine hohe Oberflächenenergie bedeutet, daß sie thermodynamisch günstig ist ( $-\Delta H$ ,  $+\Delta G$ ), damit die flüssige Phase mit der festen Phase in Kontakt treten kann. Eine niedrige Oberflächenenergie bedeutet, daß der Feststoff in Kontakt mit der Luft sein will, aber keine Flüssigkeit an seiner Oberfläche möchte.

Mit ansteigender Oberflächenenergie und abnehmendem Kontaktwinkel wird ein Wandern (Ausbreiten) gesteigert. Eine chemische Behandlung des Kathodendiffusionsmediums auf die Art und Weise der Erfindung und/oder Oberflächenschleifen steigert ein Wandern weiter.

Das Konzept der Änderung der Oberflächenenergie und der Änderung des Kontaktwinkels ist in Fig. 7 dargestellt, die eine bevorzugte Diffusionsanordnung mit einer abnehmenden Oberflächenenergie zeigt. Die Anordnung basiert auf Beispiel 1.

Eine Wasserzurückhaltung des Kathodendiffusionsmediums oder eine Unterdrückung des Transports der flüssigen Phase über das Diffusionsmedium von der Elektrodenrenzfläche zu der Gaskanalrenzfläche nimmt zu, wenn der absolute Wert der Neigung des Kontaktwinkels gegenüber der Zeit abnimmt. Mathematisch ist bevorzugt, daß:

$$|d\theta(t)/dt| \rightarrow \infty \quad \text{Gleichung 4}$$

wobei wiederum  $\theta$  der Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche des porösen Diffusionsmediums ist, so daß ein beliebiges gegebenes Volumenelement an flüssigem Wasser die geringstmögliche Menge an Zeit braucht, um in die Oberfläche einzudringen. Fig. 4 zeigt, daß die Neigung des unbehandelten, nicht geschliffenen Toray 090 die höchste Neigungsgröße aufweist, aber es ist bestimmt worden, daß es infolge dessen, daß es mit Wasser vollgesogen ist, unter Bedingungen mit hohem Wassergehalt eine sehr schlechte Leistungsfähigkeit aufweist. Die hier dargestellte Konstruktionsanforderung besteht nun darin, wie die Rate der Absorption von Wasser an der Oberfläche optimiert und die Rückhalte-

zeit eines beliebigen Volumenelementes von Wasser innerhalb des Diffusionsmediums minimiert werden kann. Die Merkmale der hier beschriebenen Erfindung erzielen beide Aufgaben. Die Auswahl von Materialien, Behandlungen und Verarbeitungstechnik, die für Lagen innerhalb der Diffusionsanordnung variieren, erzeugt verschiedene physikalische Folgen abhängig von dem Ort eines Volumenelementes aus flüssigem Wasser in der Diffusionsanordnung.

Zwischen den Gew.-% an zu einem Diffusionsmedium zugefügtem Teflon und der Dicke der Teflonbeschichtung um die einzelnen Fasern herum besteht ein Unterschied. Eine sehr dünne gleichmäßige Beschichtung der Hauptfasern ist ausreichend, um diese hydrophob auszugestalten. Daher wird das Gewicht an verwendetem Teflon minimiert, bestimmte Poren werden mit überschüssigem Teflon nicht verstopft und Leitfähigkeitsverluste sind minimiert.

Schließlich wird auch die Entnetzung des Kathodendiffusionsmediums oder der Kontraktionskontaktwinkel an dem Gasflußkanal bei der Konstruktion betrachtet. Bei der Konstruktion der Diffusionsanordnung der Erfindung ist die Rate der Desorption von Wasser von den Makroporen des Kathodendiffusionsmediums nicht stark abhängig von der Hauptflußrate an Luft in dem Flußkanal. Hier ist die Rate, bei der ein Wassertröpfchen desorbiert, aufgrund eines hohen Kontraktionskontaktwinkels ungeachtet des Tröpfchenvolumens hoch. Dies steht im Gegensatz zu einer herkömmlichen Konstruktion, bei der das Tröpfchen nur deshalb desorbiert, weil es schließlich groß genug wird, um aufgrund einer Momentenübertragung in den Hauptgasfluß gezogen zu werden. Die Erfindung sieht einen optimierten Desorptionsmechanismus vor, der durch richtige Behandlung dieser Grenzfläche der Diffusionsanordnung erzielt wird.

## Beispiel 2

### Herstellung einer mehrlagigen Diffusionsanordnung

#### A. Herstellung der Absorptionslagendispersion 14

Die Absorptionslagendispersion wird in einer Form hergestellt, die zum Auftragen auf die Haupttransportlage geeignet ist.

1. Auswählen der elektrisch leitfähigen Partikel, die synthetisches Graphitpulver umfassen ( $0,025 \mu\text{m} \leq \text{Durchmesser} \leq 2,5 \mu\text{m}$ , aber vorzugsweise  $0,05 \mu\text{m} \leq \text{Durchmesser} \leq 0,75 \mu\text{m}$ ). Auswählen des Rohmaterials des Bindemittels, das Kynar 741™ PVDF-Pulver umfaßt ( $0,01 \mu\text{m} \leq \text{Durchmesser} \leq 1 \mu\text{m}$ , aber vorzugsweise  $0,025 \mu\text{m} \leq \text{Durchmesser} \leq 0,5 \mu\text{m}$ ) für dieses Beispiel. Innerhalb der Absorptionslage dienen die Graphitpartikel als Substrat für die PVDF-Partikel in dem fertiggestellten Produkt.

2. Vormischen der Pulver von Schritt 1, bis eine im wesentlichen homogene Konsistenz auf körnigem Niveau erreicht ist. Diese Mischung bildet den Feststoffanteil der Dispersion.

3. Ausbildung der Absorptionslagendispersion durch Mischen der Feststoffphase mit einem flüssigen Verdünnungsmittel. Hier eine Mischung von 50/50 Vol.-% aus Methanol und deionisiertem Wasser, die den Flüssiganteil der Dispersion bildet. Abhängig von dem gewählten Lösungsmittel und den gewählten Pulvern kann das Lösungsmittel in der Beschaffenheit eines Trägers vorliegen oder das/die Pulver lösen.

4. Die Feststoff- und Flüssigphasen werden durch herkömmliche Rührmethoden (magnetischer Rührstab etc.) vollständig vorgemischt. Eine kleine Menge an geeignetem grenzflächenaktivem Mittel kann hinzugefügt werden, um die Dispersionsqualität zu verbessern. Dann wird das Mischen fortgesetzt, um eine im wesentlichen homogene Konsistenz unter Zuhilfenahme einer Kugelmahlrüstung zu erzielen. Die Mischzeiten sind nicht kritisch.

5. Die Absorptionslagendispersion (Vorläufermischung) wird in einen geeigneten Behälter zur Auftragung durch ein herkömmliches Sprühverfahren eingebracht.

6. Optional wird die Qualität der Tinte vor dem Sprühen durch Techniken analysiert, wie beispielsweise Analyse des Prozentsatzes an Feststoff und Elementzusammensetzung der Feststoffphase, wie beispielsweise durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XFS), Elektronensondenmikroanalyse (EPMA), Röntgenstrahlenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und dergleichen.

#### B. Herstellung einer Haupttransportlage 15

1. Auswahl des Rohmaterials für diese Lage, das vorzugsweise eine filzartige Graphitfasermatte (Papier, Filz, etc.) ist, die eine Porengrößenverteilung zwischen  $0,5 \mu\text{m}$  und  $60 \mu\text{m}$ , eine häufigste Porengröße zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$ , eine mittlere Porengröße zwischen  $5 \mu\text{m}$  und  $40 \mu\text{m}$  und eine unkomprimierte Dicke zwischen  $150 \mu\text{m}$  und  $400 \mu\text{m}$  aufweist. Diese Werte lassen sich durch Kapillar-Mengenstromporometrie (Capillary Flow Porometry) oder Quecksilbereindringporosimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry) bestimmen.

2. Diese Matte wird so chemisch behandelt, daß eine Hälfte ihrer Dicke zwischen 0,5 und 10 Gew.-% eines chemischen Mittels enthält, das eingeführt wird, um eine dazwischenliegende Hydrophobie innerhalb dieser Hälfte der Haupttransportlage zu erzeugen. Das chemische Mittel ist beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), das aus der Teflon 30™ Dispersion des Basismaterials erhalten wird. Die Dispersion ist in Rohform sprühbar, sie kann jedoch auch ein Verdünnungsmittel (wie beispielsweise deionisiertes Wasser, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, etc.) und/oder grenzflächenaktive Mittel umfassen, so daß die Tröpfchengröße und die Eindringtiefe des chemischen Mittels in die Haupttransportlage gesteuert wird.

3. Auftragen des chemischen Mittels durch herkömmliche Sprühtechniken in einem Reinraum mit Klasse 100.000 oder besser, wobei ein erster Abschnitt der Hauptlage, der behandelt wird, und ein zweiter Abschnitt der Hauptlage erzielt wird, der unbehandelt bleibt.

4. Wärmebehandlung der teflonierten Lage durch Trocken-, Aushärte- und Sinter-/Schmelzschrte (Sintern wg. PTFE).

5. Optional dazu Durchführung einer Qualitätsüberprüfung mit XFS oder EPMA bezüglich der Elementzusam-

mensetzung und der Tropfenformanalyse (DSA) über Kontaktwinkel bezüglich Oberflächenqualität.

6. Optional Bestätigung unterschiedlicher Oberflächenenergieeigenschaften der behandelten und unbehandelten Abschnitte. Bestimmen der (Feststoff/Dampf-)Oberflächenenergie jeder Seite dieser Lage unter Verwendung eines Tensiometers. Gemäß einer bevorzugten, hier beschriebenen Ausführungsform ist die Oberflächenenergie der un-

5

### C. Auftragen der Absorptionslagendispersion auf die Haupttransportlage

1. Vervollständigen der Haupttransportlage wie bei Abschnitt B unmittelbar vor der Beendigung des Mischens der Absorptionslagendispersion, so daß die Stagnations-, Agglomerations- und Absetzzeit für diese Dispersion nach ihrer Herstellung wie bei Abschnitt A minimiert ist.

10

2. Auftragen der Absorptionslagendispersion auf die Oberfläche des unbehandelten Abschnittes der Haupttransportlage unter Verwendung herkömmlicher Sprühtechniken. Vorsichtiges Auftragen erleichtert das Erzielen der gewünschten Endigenschaften der Absorptionslage und des Prozentsatzes der Überlappung zwischen den Absorptions- und Haupttransportlagen. Dieser Schritt sollte in einem feuchtigkeitsgeregelten Reinraum mit Klasse 100.000 oder besser stattfinden.

15

3. Wärmebehandlung der frisch aufgetragenen Absorptionslage. Bei diesem Beispiel wird ein Zweischrittzzyklus (Trocknen und Sintern/Schmelzen) verwendet. Wenn ein grenzflächeaktiver Stoff in der Absorptionslagendispersionsteinte verwendet wurde, dann wird ein Aushärteschritt zwischen den Trocknungs- und Sinter-/Schmelzwärmebehandlungen eingeschlossen.

20

4. Optional wird eine Elementzusammensetzung durch XRF, EPMA, XPS etc. überprüft, und die Oberflächen-QA der freiliegenden Fläche der Absorptionslage ist durch DSA-Kontaktwinkel gekennzeichnet.

5. Optional Bestätigung der Oberflächenenergieeigenschaft der freiliegenden Oberfläche der Absorptionslage. Bestimmen der (Feststoff-/Dampf-) Oberflächenenergie der freiliegenden Fläche der Absorptionslage oder der Fläche, die in direktem Kontakt mit der Kathodenkatalysatorlage 8 des MEA 3 steht, unter Verwendung eines Tensiometers. Gemäß einer hier beschriebenen bevorzugten Ausführungsform ist die Oberflächenenergie zumindest 10% größer als die Oberflächenenergie der unbehandelten Hälfte der Haupttransportlage.

25

6. Die fertiggestellte Absorptionslage weist vorzugsweise eine Porengrößenverteilung zwischen 0,01 µm und 5 µm, eine häufigste Porengröße zwischen 0,05 µm und 2 µm, eine mittlere Porengröße zwischen 0,1 µm und 1 µm und eine unkomprimierte Dicke zwischen 20 µm und 70 µm auf. Diese Werte können durch Kapillar-Mengenstromporometrie (Capillary Flow Porometry) oder Quecksilbereindringporosimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry) bestimmt werden.

30

### D. Aufbau der Desorptionslage 16

35

1. Das erste Rohmaterial für die Desorptionslage ist ein makroporöser Graphitfaserfilz mit hohen Druck- und Zugfestigkeiten. Er weist vorzugsweise eine Porengrößenverteilung zwischen 10 µm und 250 µm, eine häufigste Porengröße zwischen 25 µm und 200 µm, eine mittlere Porengröße zwischen 50 µm und 150 µm und eine unkomprimierte Dicke zwischen 200 µm und 500 µm auf.

2. Als nächstes wird es chemisch mit PTFE vorzugsweise durch Eintauchen oder Sprühen behandelt, so daß die Beladung von PTFE zumindest 10 Gew.-% beträgt. Bei diesem Beispiel würde es, wenn es gesprüht wird, ähnlich den Schritten B-2 bis B-4 oben hergestellt.

40

3. Optional Durchführung einer QA-Überprüfung für die Desorptionslage unter Verwendung von XFS oder EPMA für die Elementzusammensetzung und der Tropfenformanalyse (DSA) über Kontaktwinkel für die Oberflächenqualität.

45

4. Wahlweise Bestätigung der Oberflächenenergieeigenschaft der Desorptionslage. Bestimmen der Oberflächenenergie der Desorptionslage jeder Seite. Gemäß einer bevorzugten hier beschriebenen Ausführungsform ist ihre Oberflächenenergie zumindest 5% kleiner als die Oberflächenenergie der behandelten Hälfte der Haupttransportlage.

50

### E. Aufbauen des mehrlagigen Kathodendiffusionsmediums 7 in einen PEM-Brennstoffzellenaufbau

1. Anordnen der freiliegenden Fläche der Absorptionslage direkt benachbart der Kathodenkatalysatorlage 8 eines MEA 3. Dies läßt den behandelten Abschnitt der Haupttransportlage freiliegend zurück.

2. Anordnen der Desorptionslage direkt benachbart des behandelten (freiliegenden) Abschnittes der Haupttransportlage, die ihrerseits direkt an den Kathodenflußfeldstegen 18 liegt.

55

Fig. 7 zeigt eine graphische Darstellung für die bevorzugte Alternative eines abnehmenden Oberflächenenergiegradienten in einer mehrlagigen Diffusionsanordnung, die gemäß Beispiel 2 hergestellt ist. Die Untertitel in Fig. 7 entsprechen denjenigen, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. Tabelle 1 listet die physikalischen Merkmale auf, die zur Anpassung eines abnehmenden Oberflächenenergiegradienten in einer Richtung von einer Absorptionslage zu einer Desorptionslage zugeschnitten sind.

60

Die Krümmung (Größe) und das Vorzeichen der Neigung dieser Kurve (Gradient) sind nützliche mathematische/physikalische Parameter zur Quantifizierung erwünschter Merkmale der Erfindung und zur Kennzeichnung ihrer Vorteile der Leistungsfähigkeit. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die Eigenschaften derart ausgebildet, um einen abnehmenden Oberflächenenergiegradienten bei Bewegung auswärts von der MEA zu schaffen. Zumindest die Hauptlage weist einen Oberflächenenergiegradienten auf, der sich in einer Richtung auswärts von dem MEA verringert.

65

Bei der Beschreibung der Merkmale der Lagen werden die Begriffe mittlere und häufigste Porengröße verwendet. Die

mittlere Porengröße ist die statische Porengröße entsprechend dem Druckunterschied, bei dem man die Hälfte des Flusses eines Gases (wie beispielsweise Luft) durch eine vollständig benetzte Materialprobe erhält, wie man durch dieselbe Probe bei dem gleichen Druckunterschied in einem nicht benetzten Zustand erhalten würde. Die vorhergehende Definition basiert auf der Kapillarflußporometrie-technik, sie kann aber auch durch die Quecksilbereindringporosimetrie-technik definiert sein. Sie würde dann die statistische Porengröße entsprechend dem Druck sein, bei dem die Hälfte des Gesamtporenvolumens der Probe mit Quecksilber besetzt oder befüllt ist, wobei mit einer evakuierten Probe begonnen wird.

Die häufigste Porengröße bezüglich der Kapillarflußporometrie ist die statistische Porengröße entsprechend dem Differenzdruck, bei dem der größte Anteil des Gesamtflusses durch eine vollständig benetzte Materialprobe auftritt. Mathematisch ist sie der Punkt, bei dem die Ableitung der Flußrate gegenüber der Differenzdruckkurve ein Maximum ist. Bezüglich der Quecksilbereindringporosimetrie ist sie die Porengröße entsprechend des Druckes, bei dem die größte Anteilsänderung in dem gesamten Eindringvolumen einer evakuierten Probe stattfindet.

Bei einem anderen Aspekt der Erfindung tritt eine Überlappung durch die Absorptions- und Desorptionslagen in jeweiligen Seiten der Haupttransportlage auf. Die Überlappung ist als der Prozentsatz der Dicke der Absorptions- oder Desorptionslagen definiert, der in die benachbarte Haupttransportlage eindringt. Die Überlappung oder prozentuale Eindringung von sowohl der Absorption als auch der Desorptionslagen beträgt vorzugsweise zumindest 5%, aber nicht mehr als 40%. Die beispielhaften Dicken der vorher erwähnten Lagen umfassen den Prozentsatz der Überlappung.

Zusammenfassend löst die Erfindung die Probleme des Massentransfers und der elektrischen Widerstände, die mit einer herkömmlichen Diffusionsanordnung auftreten. Die Erfindung sieht Lagenbildungstechniken zusammen mit einer strategischen Auswahl von Materialien vor, um das Kontaktwiderstandsproblem der Diffusionsanordnung zur gleichen Zeit zu lösen, wie das Lösen des mikroskopischen Wasserführungsproblems an der Kathode unter Betriebsbedingungen, die vorher erwähnt sind, vorwiegend ein "Wasserentfernungsproblem" ist. Durch Ausbildung der physikalischen Strukturen der Absorptions- und Desorptionslagen ähnlich den physikalischen Strukturen der Materialien, mit denen sie Grenzflächen bilden (die Kathodenkatalysatorlage bzw. Kathodenflußfeldstege), sind die Kontaktwiderstände an diesen Grenzflächen verringert.

Diese Erfindung bewältigt Probleme, die durch herkömmliche Verwendung von hohen Druckkräften (zwischen 100 und 200 psig) auftreten, um Kontaktwiderstandsprobleme an den verschiedenen Grenzflächen eines PEM-Brennstoffzellenaufbaues zu vermeiden. Die Erfindung erlaubt die Verwendung niedrigerer Drucklast, die ausreichend ist, um eine Abdichtung der Reaktanden-, Produkt- und Kühlmittelströme sicherzustellen. Dieser Vorteil wird erreicht, da die Komponentengrenzflächen optimiert und die Grenzflächenphysik genau angepaßt worden ist. Da die Erfindung diese damit in Verbindung stehenden Kontaktwiderstände verringert, sind niedrigere Druckkräfte für PEM-Brennstoffzellenstapel anwendbar, was in einer niedrigeren Stapelmasse und einem niedrigeren Volumen und einer höheren Stapelzuverlässigkeit resultiert.

Die Erfindung sieht eine mikroskopische Wasserführung an der Kathode vor, die die Leistungsfähigkeit des Brennstoffzellenstapels durch indirekte Optimierung des Dampfphasentransportes verbessert. Sie sieht auch ein Stapeluntersystem vor, das auf Übergangsänderungen von Betriebszuständen sehr stark anspricht. Dies bewirkt ein besser ansprechendes elektrochemisches Gesamtantriebssystem und eine Systemvereinfachung der Wasserführung, die derzeit aus Verdampfung, Kondensation, Rückführung und den zugeordneten Flußsteuerungen besteht. Schließlich ist die Erfindung kostengünstig und leicht an eine Herstellung und einen Aufbau von Brennstoffzellensystemen in hohen Volumen anpaßbar.

TABELLE 1

**ERWÜNSCHTER BEREICH PHYSIKALISCHER EIGENSCHAFT FÜR JEDE LAGE DES MEHRLAGIGEN  
KATHODENDIFFUSIONSMEDIUMS MIT ABNEHMENDEN OBERFLÄCHENERGIEGRADIENTEN**

Eigenschaft (Parameter)	Haupt			Code (unten)
	Eigenschaft	Absorptions- lage	Transportlage	Desorptions- lage
<b>Eigenschaften der porösen Struktur</b>				
Porengrößenverteilung (niedrig bis hoch, $\mu\text{m}$ )	0,05 bis 5	0,05 bis 60	10 bis 300	A
Häufigste Porengröße (niedrig bis hoch, $\mu\text{m}$ )	0,075 bis 21 bis 50	25 bis 200	B	
Mittlere Porengröße (niedrig bis hoch, $\mu\text{m}$ )	0,01 bis 1	5 bis 40	50 bis 150	C
Porosität (Porenvolumen-%)	50 bis 75	60 bis 90	>=70	D
Gravimetrischer Oberflächenbereich ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	25 bis 300	0,1 bis 5	0,05 bis 1	E
<b>Grenzflächeneigenschaften</b>				
Nicht komprimierte Dicke ( $\mu\text{m}$ )	20 bis 100	100 bis 750	40 bis 400	F
Dickenüberlappung w/Haupttransportlage (%)	5 bis 40	N/A	0 bis 40	G
Feststoff-/Dampfoberflächenenergie ( $\text{nM}/\text{m}=\text{dynes}/\text{cm}$ )	>=25	15 bis 35	<= 25	H
Dynamischer Wasserkontaktwinkel (°)	60 bis 120	90 bis 145	>=125	K

**Bedingungen für die Erfindungseigenschaften**

(Unterschriften: Absorptionslage = Abs, Haupttransportlage = Haupt, Desorptionslage = Des)  
**Um einen ABNEHMENDEN Oberflächenenergiegradienten bei einer Bewegung auswärts von dem  
 MEA (3) zu erreichen:**

$$B_{\text{abs}} < B_{\text{bulk}} < B_{\text{des}}$$

$$C_{\text{abs}} < C_{\text{bulk}} < C_{\text{des}}$$

$$E_{\text{abs}} > E_{\text{bulk}} > E_{\text{des}}$$

$$F_{\text{abs}} < F_{\text{bulk}} < F_{\text{des}} \leq F_{\text{bulk}}$$

$$H_{\text{abs}} > H_{\text{bulk}} > H_{\text{des}}$$

Während diese Erfindung bezüglich bestimmter Ausführungsformen derselben beschrieben worden ist, ist nicht beabsichtigt, daß diese auf die obige Beschreibung begrenzt ist, sondern vielmehr nur durch das in den folgenden Ansprüchen dargelegte Ausmaß festgelegt ist.

Die Ausführungsformen der Erfindung, in denen ein ausschließliches Eigentum oder Privileg beansprucht ist, sind in den folgenden Ansprüchen definiert.

1. Aufbau für eine elektrochemische Zelle mit einer Verbunddiffusionsanordnung und einer Elektrodenanordnung, die erste und zweite gegenüberliegende Hauptflächen aufweist, wobei die Diffusionsanordnung umfaßt:  
 5 eine Adsorptionslage mit dritten und vierten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein erstes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die dritte Oberfläche mit der zweiten Oberfläche der Elektrodenanordnung in Eingriff steht und so ausgebildet ist, um Wasser an der dritten Oberfläche aufzunehmen;  
 eine Hauptlage mit fünften und sechsten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein zweites elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die fünfte Oberfläche mit der vierten Oberfläche der Adsorptionslage in Eingriff steht, wo-  
 10 bei die Hauptlage zumindest zwei Abschnitte umfaßt, wobei ein erster Abschnitt benachbart der fünften Oberfläche und ein zweiter Abschnitt benachbart der sechsten Oberfläche vorgesehen ist, wobei der erste Abschnitt weniger hy-  
 dropheb als der zweite Abschnitt ist;  
 eine Desorptionslage mit siebten und achten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein drittes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die siebte Oberfläche mit der sechsten Oberfläche der Hauptlage in Eingriff steht und die  
 15 achte Oberfläche von der Elektrodenanordnung weg weist, um Wasser an der achten Oberfläche freizugeben.
2. Aufbau nach Anspruch 1, wobei die Hauptlage zumindest einen Zwischenabschnitt zwischen den ersten und zweiten Abschnitten umfaßt, und wobei die Hydrophobie von jedem Zwischenabschnitt größer als die des ersten Abschnittes und kleiner als die des zweiten Abschnittes ist.
3. Aufbau nach Anspruch 2, mit einer Vielzahl von Zwischenlagen zwischen den ersten und zweiten Abschnitten und mit einer abnehmenden Oberflächenenergie in einer Richtung von dem ersten Abschnitt zu dem zweiten Ab-  
 20 schnitt.
4. Aufbau nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch eine zunehmende Hydrophobie zwischen den zweiten und achten Oberflächen.
5. Aufbau nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch eine abnehmende Oberflächenenergie zwischen den  
 25 zweiten und achten Oberflächen.
6. Aufbau nach Anspruch 1, ferner umfassend eine Elektrolytlage, die mit der ersten Oberfläche der Elektrodenanordnung in Eingriff steht.
7. Aufbau nach Anspruch 1, wobei die Adsorptionslage das erste elektrisch leitfähige Material umfaßt, das in einem fluorinierten Polymerbindemittel (PVDF) dispergiert ist.
- 30 8. Aufbau nach Anspruch 1, wobei der erste Abschnitt der Hauptlage im wesentlichen aus dem zweiten elektrisch leitfähigen Material besteht, und der zweite Abschnitt der Hauptlage das zweite elektrisch leitfähige Material vermischt mit Polytetrafluorethylen (PTFE) umfaßt, wobei die Gewichtsmenge des PTFE kleiner als die Menge des elektrisch leitfähigen Materials des zweiten Abschnittes ist.
9. Aufbau nach Anspruch 8, wobei die Desorptionslage das dritte elektrisch leitfähige Material vermischt mit PTFE umfaßt, und wobei die Menge an PTFE relativ zu dem dritten elektrisch leitfähigen Material größer als die  
 35 Menge an PTFE relativ zu dem zweiten elektrisch leitfähigen Material in dem zweiten Abschnitt der Hauptlage ist.
10. Aufbau nach Anspruch 1, wobei die ersten, zweiten und dritten elektrisch leitfähigen Materialien verschieden sind.
11. Aufbau nach Anspruch 1, wobei die Adsorptionslage das erste elektrisch leitfähige Material dispergiert in einem Bindemittel umfaßt, das mäßig hydrophob bis mäßig hydrophil ist.
- 40 12. Aufbau nach Anspruch 1, wobei der erste Abschnitt der Hauptlage im wesentlichen aus dem zweiten elektrisch leitfähigen Material besteht, und der zweite Abschnitt der Hauptlage das zweite elektrisch leitfähige Material vermischt mit einem ersten hydrophoben Material umfaßt; wobei die Gewichtsmenge des ersten hydrophoben Materials kleiner als die Menge des elektrisch leitfähigen Materials des zweiten Abschnittes ist.
- 45 13. Aufbau nach Anspruch 12, wobei die Desorptionslage das dritte elektrisch leitfähige Material vermischt mit einem zweiten hydrophoben Material umfaßt, das stärker hydrophob als das erste hydrophobe Material ist, und wobei die Menge des zweiten hydrophoben Materials relativ zu dem dritten elektrisch leitfähigen Material größer als die Menge des ersten hydrophoben Materials relativ zu dem zweiten elektrisch leitfähigen Material in dem zweiten Ab-  
 50 schnitt der Hauptlage ist.
14. Aufbau für eine elektrochemische Zelle mit einer Verbunddiffusionsanordnung und einer Elektrodenanordnung, die erste und zweite gegenüberliegende Hauptflächen aufweist, wobei die Diffusionsanordnung umfaßt:  
 eine Adsorptionslage mit dritten und vierten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein erstes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die dritte Oberfläche mit der zweiten Oberfläche der Elektrodenanordnung in Eingriff steht und derart ausgebildet ist, um Wasser an der dritten Oberfläche aufzunehmen,  
 55 einer Hauptlage mit fünften und sechsten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein zweites elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die fünfte Oberfläche mit der vierten Oberfläche der Adsorptionslage in Eingriff steht, wobei die Hauptlage zumindest zwei Abschnitte umfaßt, wobei ein erster Abschnitt benachbart der fünften Oberfläche und ein zweiter Abschnitt benachbart der sechsten Oberfläche angeordnet ist, wobei der erste Abschnitt eine Oberflächenenergie aufweist, die größer als die des zweiten Abschnittes ist,  
 60 eine Desorptionslage mit siebten und achten gegenüberliegenden Hauptflächen, die ein drittes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die siebte Oberfläche mit der sechsten Oberfläche der Hauptlage in Eingriff steht und die achte Oberfläche von der Elektrodenanordnung weg weist, um Wasser an der achten Oberfläche freizugeben.
15. Aufbau nach Anspruch 14, ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenenergie des Materials der vierten und fünften Oberflächen ähnlich ist, und die Oberflächenenergie des Materials der sechsten und siebten Oberflächen ähnlich und deutlich verschieden von der der vierten und fünften Oberflächen ist.
- 65 16. Aufbau nach Anspruch 14, wobei die Hauptlage zumindest einen Zwischenabschnitt zwischen dem ersten und zweiten Abschnitt umfaßt, und wobei die Oberflächenenergie jedes Zwischenabschnittes zwischen der des ersten Abschnittes und der des zweiten Abschnittes liegt.

17. Aufbau nach Anspruch 16, mit einer Vielzahl der Zwischenlagen zwischen den ersten und zweiten Abschnitten und mit einer abnehmenden Oberflächenenergie in einer Richtung von dem ersten Abschnitt zu dem zweiten Abschnitt.

18. Aufbau nach Anspruch 14, ferner gekennzeichnet durch eine abnehmende Oberflächenenergie zwischen den zweiten und achten Oberflächen. 5

19. Aufbau nach Anspruch 14, ferner gekennzeichnet durch eine abnehmende Oberflächenenergie zwischen den fünften und sechsten Oberflächen.

20. Aufbau nach Anspruch 14, ferner mit einer Elektrolytlage, die mit der ersten Oberfläche der Elektrodenanordnung in Eingriff steht.

21. Aufbau für eine elektrochemische Zelle mit einer Verbunddiffusionsanordnung und einer Elektrodenanordnung, die eine Hauptfläche aufweist, wobei die Diffusionsanordnung eine Hauptlage in Massentransportverbindung mit der Hauptfläche der Elektrode umfaßt, wobei die Hauptlage ein erstes elektrisch leitfähiges Material umfaßt und zumindest zwei Abschnitte aufweist, wobei ein erster Abschnitt zu der Elektrodenlage weist und ein zweiter Abschnitt von der Elektrodenlage weg weist, wobei der erste Abschnitt weniger hydrophob als der zweite Abschnitt ist. 10 15

22. Aufbau nach Anspruch 21, ferner mit einer Absorptionslage, die ein zweites elektrisch leitfähiges Material umfaßt und eine Oberfläche, die mit der Hauptfläche der Elektrodenanordnung in Eingriff steht, und eine andere Oberfläche aufweist, die mit dem ersten Abschnitt der Hauptlage in Eingriff steht.

23. Aufbau nach Anspruch 21, ferner mit einer Desorptionslage, die ein drittes elektrisch leitfähiges Material umfaßt, wobei die Desorptionslage mit dem zweiten Abschnitt der Hauptlage in Eingriff steht. 20

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

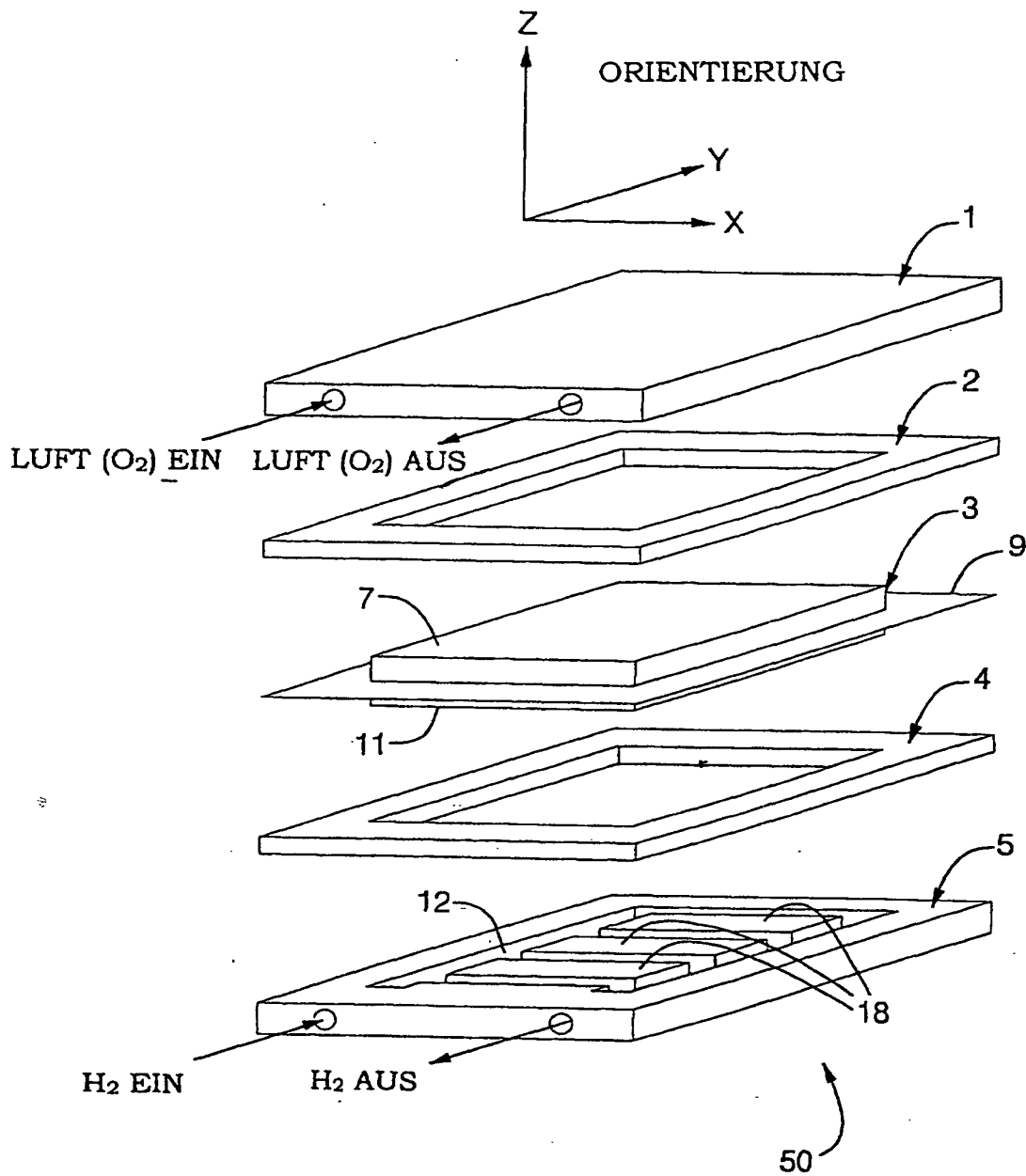
50

55

60

65





**FIG. 1**

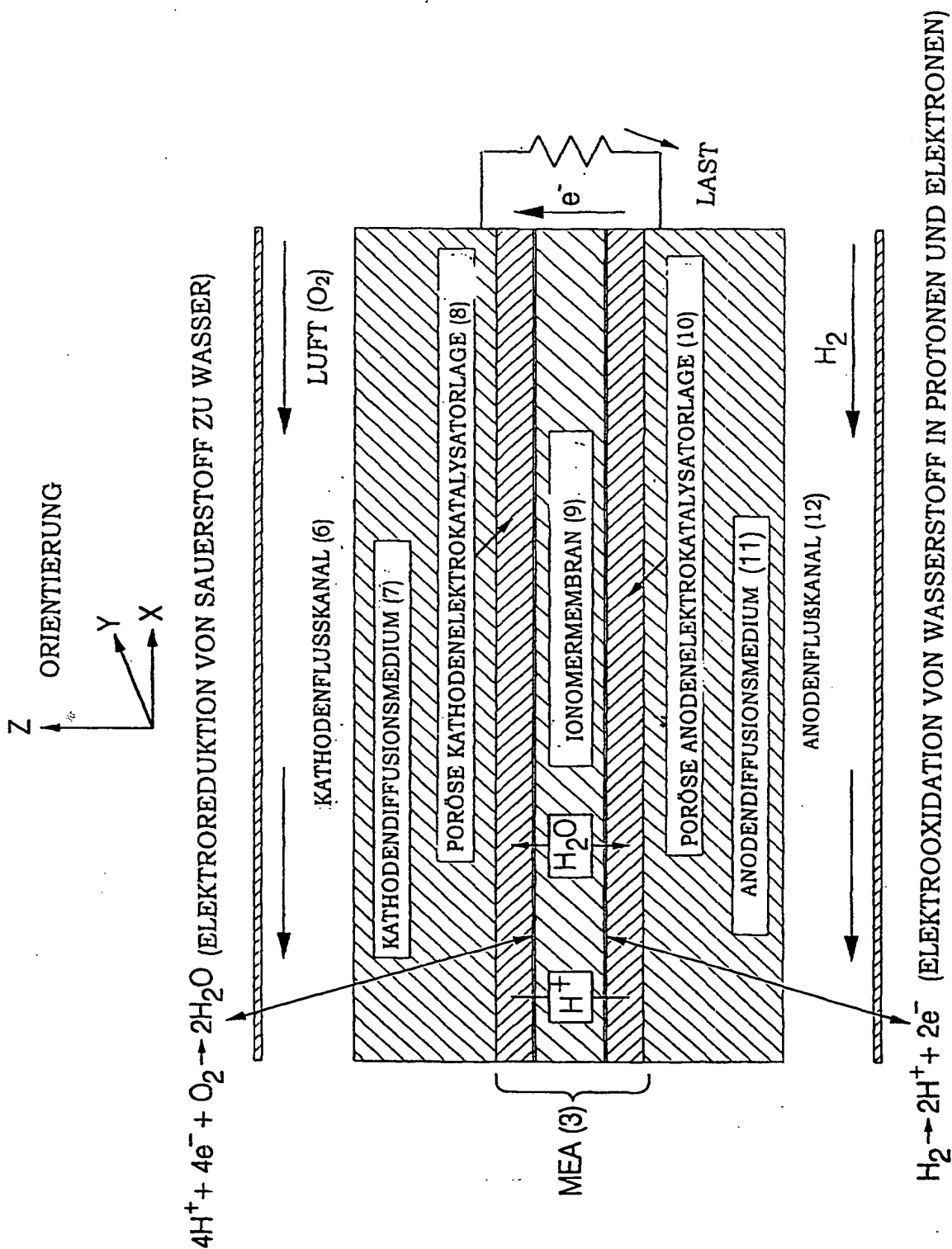


FIG. 2

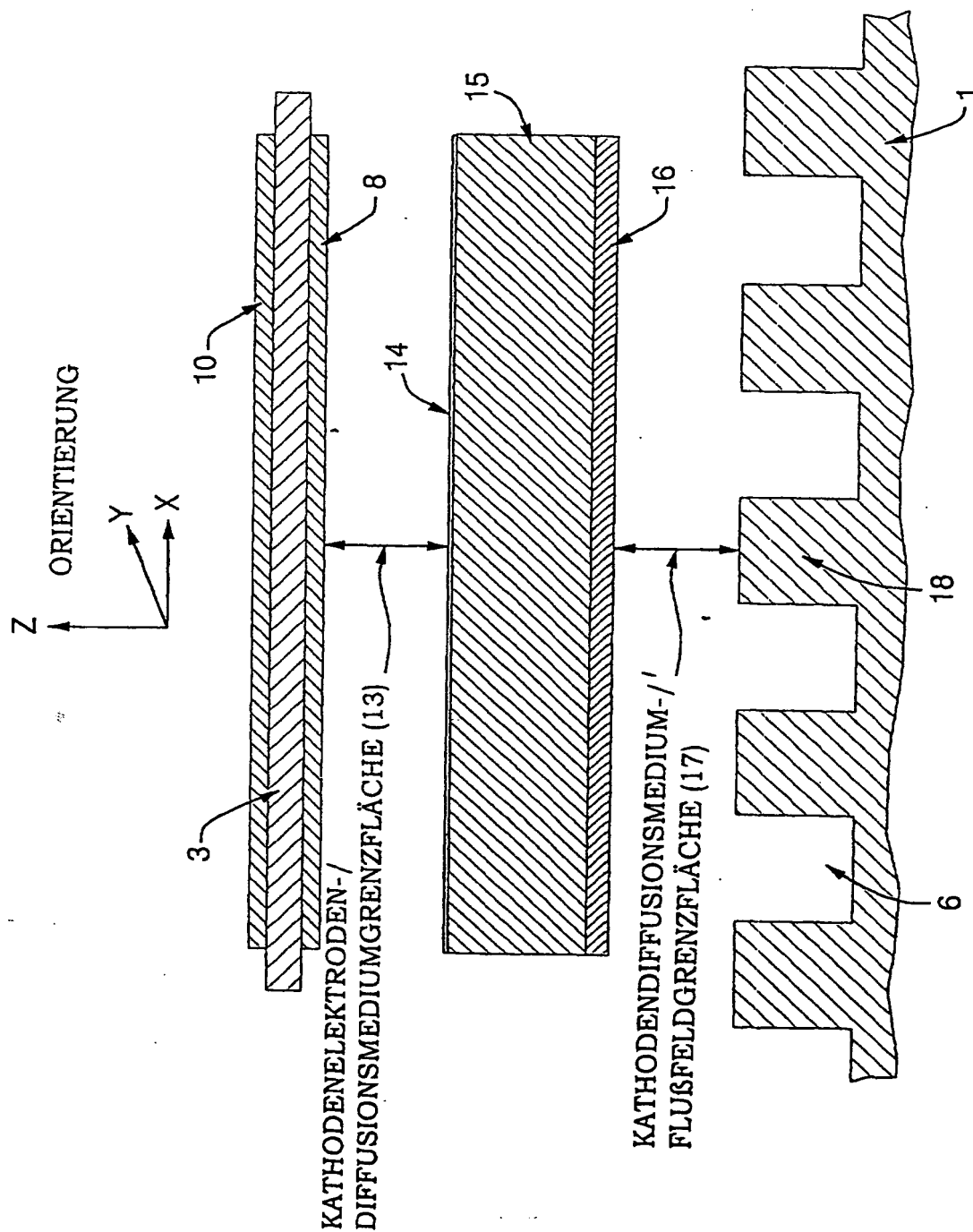


FIG. 3

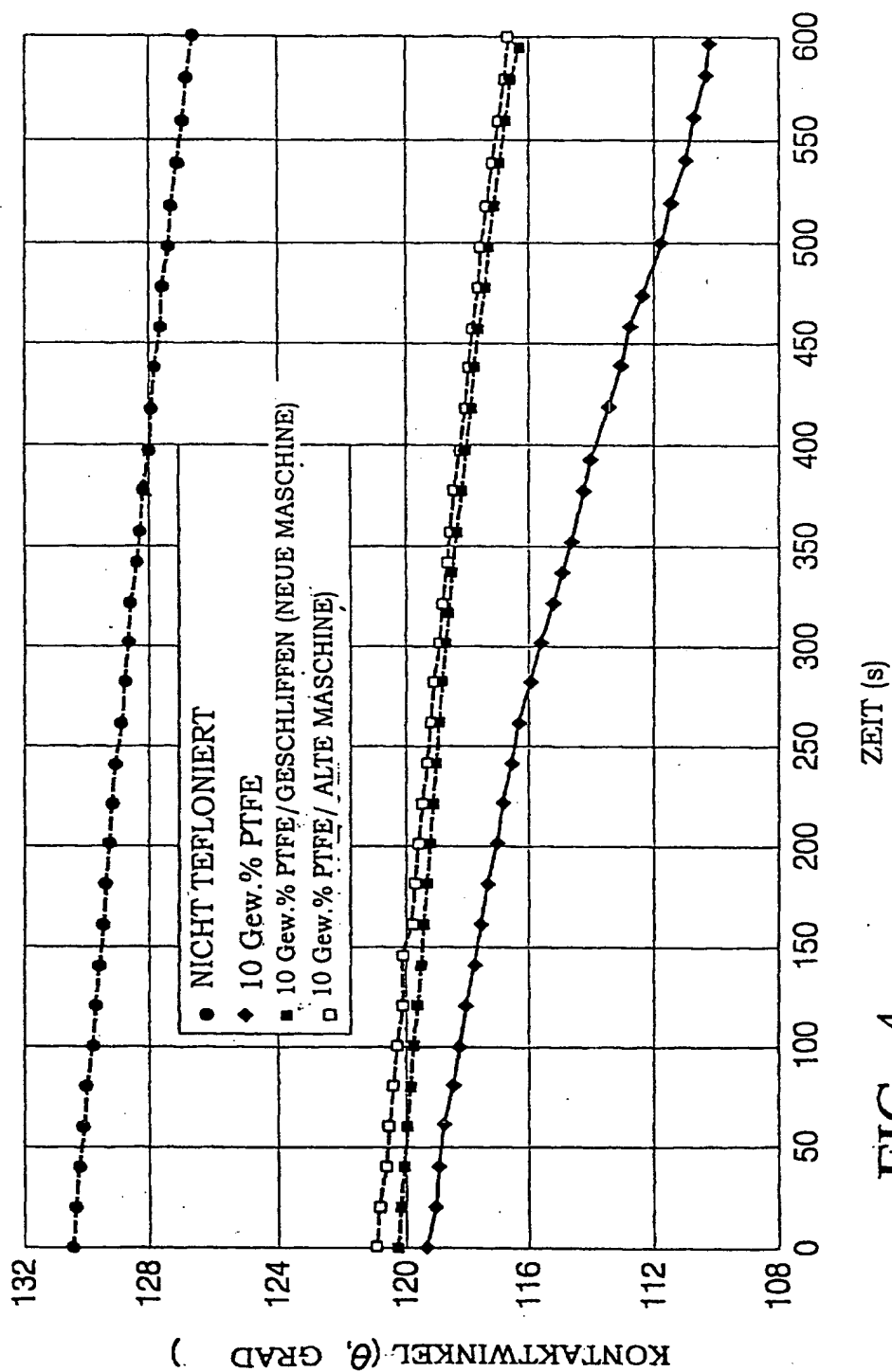


FIG. 4

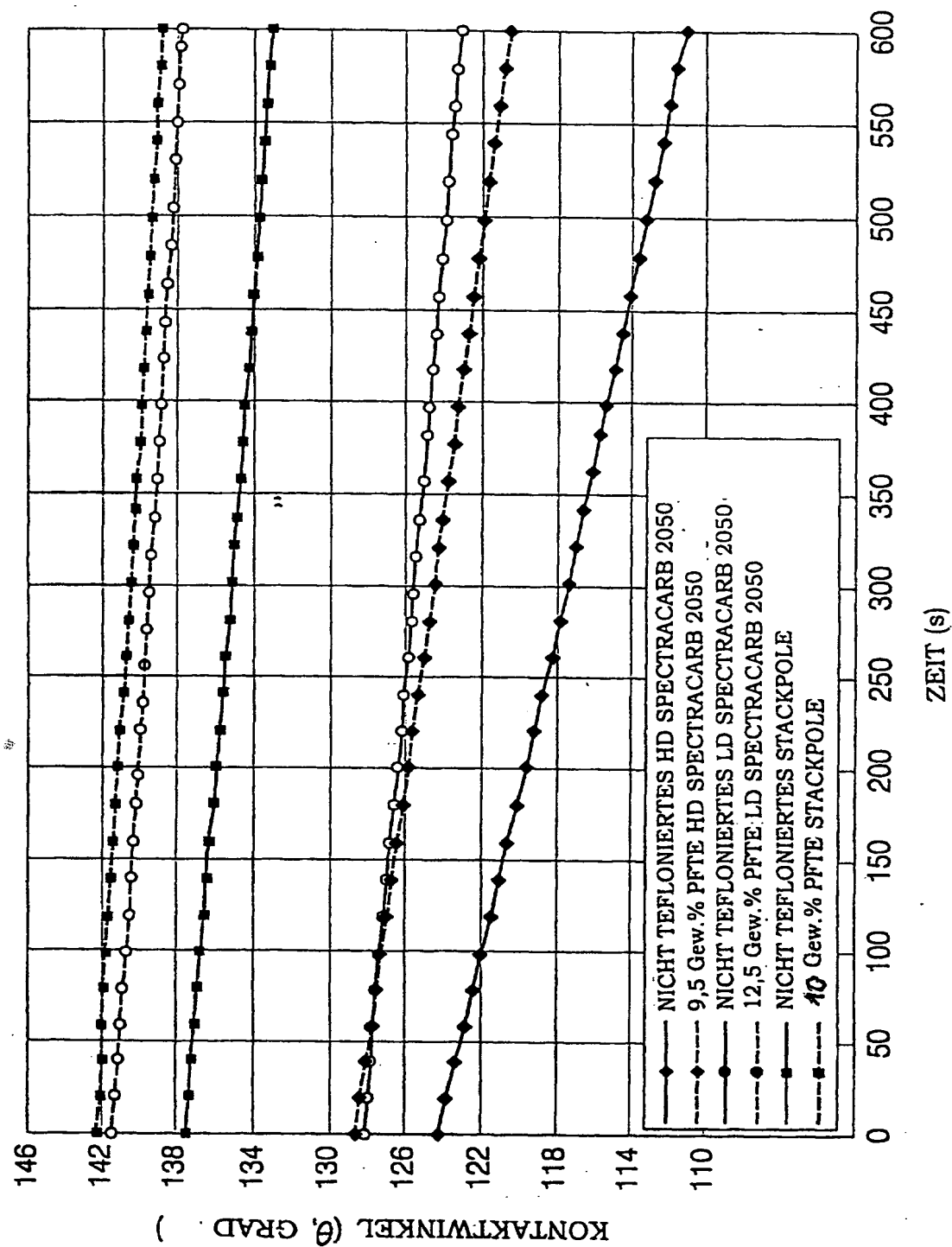


FIG. 5

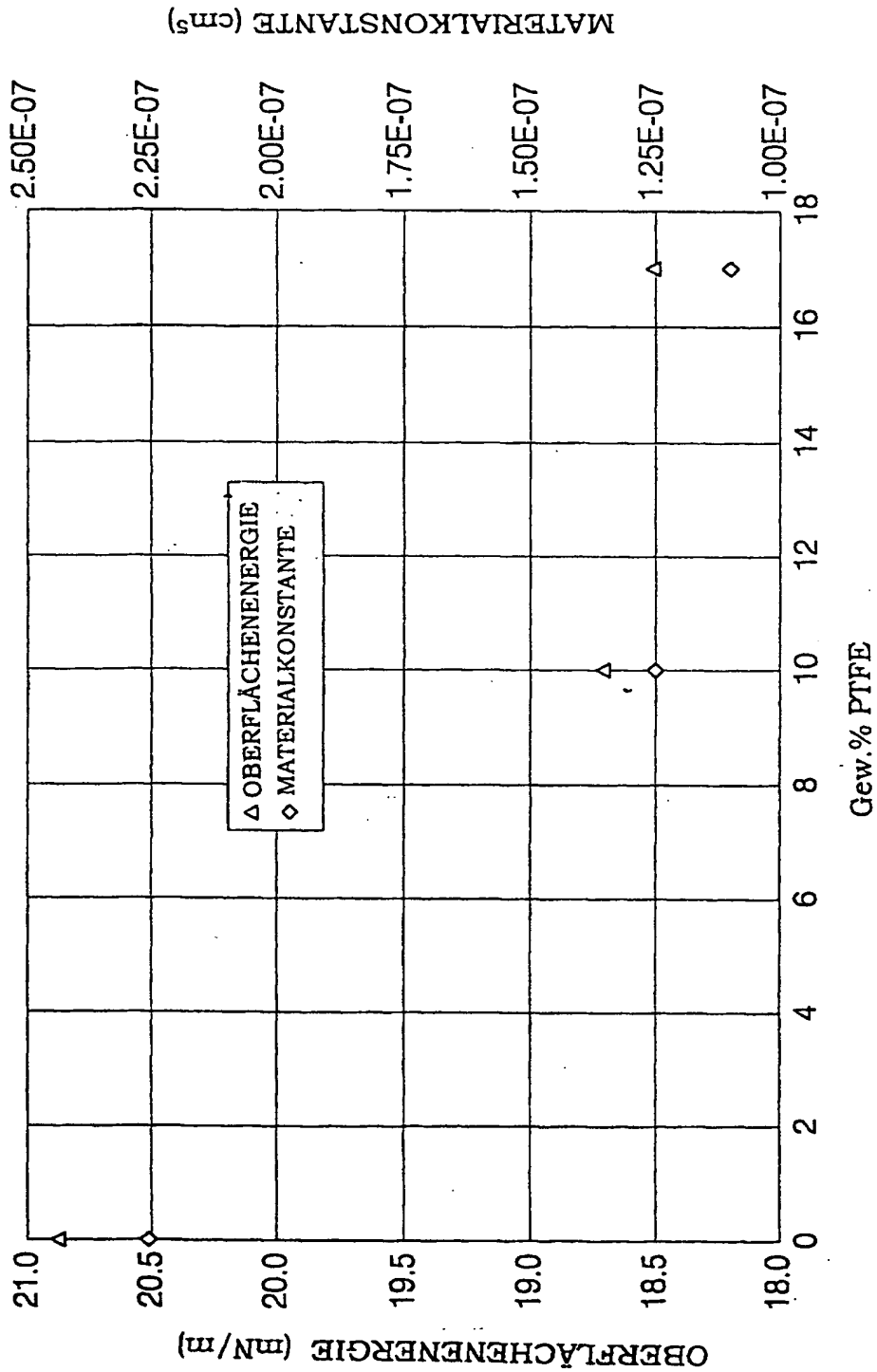


FIG. 6

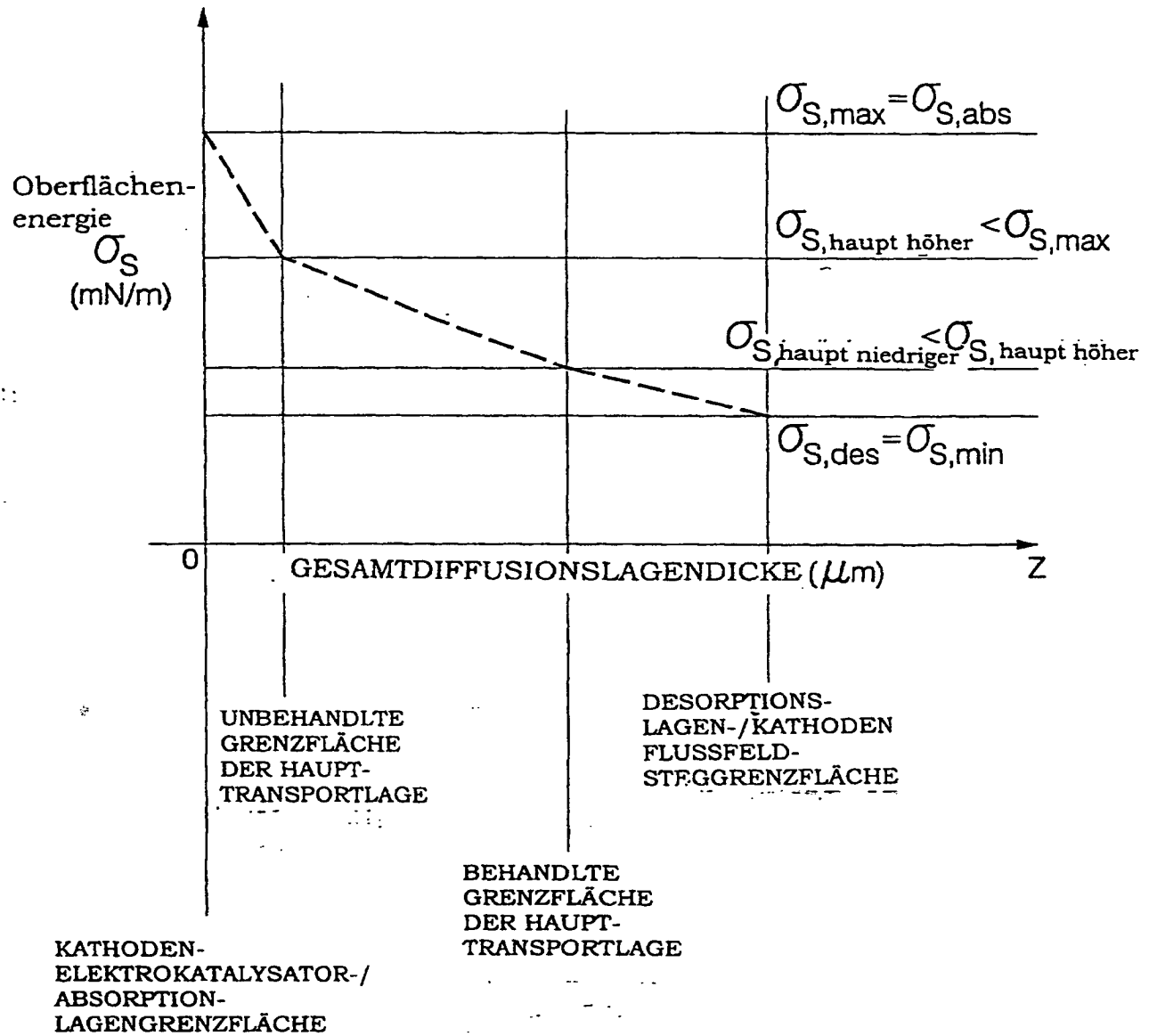


FIG. 7